N° 11

THÈSES

PRÉSENTEÉS A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION-SCIENCES)

PAR

Pius KUPFERBERG

Ingénieur-Chimiste E. C. B.

1re THÈSE. — Contribution à l'Étude de l'action des Catalyseurs sur l'Allure et les Produits de la distillation du bois de Pin.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Thèses soutenues le 29 Mars 1930 devant la Commission d'Examen

MM. RICHARD... *Président*
DUPONT.... } *Examinateurs.*
GENEVOIS.. }

BORDEAUX

IMP. FREDOU & MANVILLE
6 - Rue Sainte-Eugénie - 6

1930

N° 11

THÈSES

PRÉSENTEÉS A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

Pius KUPFERBERG

Ingénieur-Chimiste E. C. B.

1re THÈSE. — **Contribution à l'Étude de l'action des Catalyseurs sur l'Allure et les Produits de la distillation du bois de Pin.**

2e THÈSE. — **Propositions données par la Faculté.**

Thèses soutenues le 29 Mars 1930 devant la Commission d'Examen

MM. RICHARD... *Président*
DUPONT.... } *Examinateurs.*
GENEVOIS.. }

BORDEAUX

IMP. FREDOU & MANVILLE
6 - Rue Sainte-Eugénie - 6

1930

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen.....	DUPONT. . . .	Chimie minérale et chimie physique.
Doyens honoraires.	PADÉ.	Recteur de l'Académie de Dijon.
	PICART. . . .	Astronomie approfondie.
	COUSIN. . . .	Calcul infinitésimal.
Professeurs honoraires:	BÉNARD.	
	VÈZES.	
Professeurs.	COUSIN. . . .	Calcul infinitésimal.
	SAUVAGEAU.	Botanique.
	VIGOUROUX.	Chimie industrielle.
	PICART. . . .	Astronomie.
	DEVAUX . . .	Physiologie végétale.
	GUINCHANT..	Physique générale.
	RICHARD. . .	Chimie organique.
	CHAINE . . .	Anatomie comparée et Embryogénie.
	BOUNHIOL. .	Zoologie et Physiologie animale.
	TROUSSET..	Mécanique rationnelle.
	MERCIER. . .	Physique.
	DAGUIN . . .	Géologie et Minéralogie.
Professeurs sans chaire.	BOURGUEL..	Chimie.
	FEYTAUD . .	Zoologie.
Chargé de cours...	DAURE	Physique expérimentale.
Maître de conférences.	GENEVOIS. .	Chimie physiologique.
Maître de conférences adjoint.....	ARRIVAUT.	
Secrétaire..	BEAUDUN.	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Mes Parents

A Monsieur le Professeur RICHARD

Directeur de l'Ecole de Chimie de Bordeaux

Hommage respectueux
de son ancien élève.

A Mes Professeurs

A Mon Maitre, Monsieur G. DUPONT

Doyen de la Faculté des Sciences

Directeur de l'Institut du Pin

Hommage
de ma respectueuse reconnaissance .

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A

l'ETUDE de l'ACTION des CATALYSEURS

sur l'Allure et les Produits

de la Distillation du Bois de Pin

INTRODUCTION

Parmi les solutions proposées jusqu'à ce jour pour remplacer l'essence dans les moteurs, les plus économiques et les plus intéressantes, au point de vue national, sont celles qui proposent l'emploi du charbon de bois ou du bois.

Pour étudier méthodiquement la réalisation de ce problème, il faut d'abord étudier la distallition du bois, non plus sur les produits de la distillation, mais sur l'allure de la courbe, pour voir si la meilleure réalisation n'existe pas dans une solution intermédiaire, c'est-à-dire une distallation à une température suffisante pour éliminer du bois l'eau d'hydratation et une partie des gaz et du pyroligneux, mais insuffisamment poussée pour lui enlever ces gaz riches qui se dégagent pendant la dernière partie de la décomposition.

Nous présentons, dans le présent travail, une étude de l'action des catalyseurs sur la distillation du bois, une solution très approchée de la question mentionnée plus haut. Il est permis de supposer que les catalyseurs, en contact au moment de la décomposition avec les produits qui se forment, peuvent jouer un rôle important. Rarement, en effet, dans une opération catalytique, contact aussi intime est

réalisé entre un catalyseur et un composé chimique. Dans chaque cellule végétale, le corps réagissant est soumis à la catalyse dans une division extrême, condition parfaite pour une telle opération.

Alors que la plupart des auteurs se sont occupés d'augmenter les rendements en méthylène, acétone ou acide acétique, en employant divers calyseurs, nous nous sommes surtout intéressés à l'augmentation du rendement en charbon. Le charbon est en effet un produit très important dont l'utilisation dans les gazogènes devient de jour en jour plus considérable.

Nous avons voulu, dans le présent travail, apporter une modeste contribution à la connaissance des phénomènes qui se produisent pendant la distillation sèche du bois traité préalablement par un catalyseur.

Pour entreprendre l'étude méthodique de l'action des catalyseurs sur la distillation du bois, nous avons choisi comme matière première le *pin maritime*. Ce bois intéresse, en effet, d'une façon toute particulière, notre région, puisque la forêt landaise couvre actuellement, au sud et à l'ouest de Bordeaux, une superficie de plus d'un million d'hectares.

Le travail décrit par la suite a été effectué dans les laboratoires de l'Institut du Pin, à la Faculté des Sciences de Bordeaux, subventionnés par l'Office National des Combustibles liquides; ce travail comprend deux parties :

1re partie : *Partie bibliographique.*

Chapitre I. — Généralités sur la distillation du bois.

Chapitre II. — Actions catalytiques.

2e partie : *Partie expérimentale.*

Chapitre I. — Etude de l'action des catalyseurs sur l'allure des courbes des rendements.
Chapitre II. — Etude des produits obtenus.
Chapitre III. — Conclusions générales.

Avant d'entreprendre cet exposé, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Doyen Georges Dupont, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans ses laboratoires. Qu'il veuille bien accepter ici mes sincères remerciements.

Je n'aurai garde d'oublier d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur J. Allard, licencié ès-sciences physiques, Ingénieur-Chimiste et préparateur à l'Institut du Pin, qui m'a toujours aidé de ses bons conseils.

Laboratoire de Recherches de l'Institut du Pin.

Bordeaux, février 1930.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Avant d'entreprendre l'étude de l'action des catalyseurs sur la distillation du bois, il nous semble logique de donner un aperçu général de la distillation, afin de mieux envisager dans quel sens pourraient agir les catalyseurs.

Distillation des constituants du bois.

Pour comprendre les phénomènes qui accompagnent la distillation du bois, il est logique d'étudier d'abord la distillation des principaux constituants, c'est-à-dire de la cellulose et de la lignine.

Distillation de la cellulose de pin (à la soude).

La cellulose, le constituant le plus important du bois, subit, lors de sa distillation destructive, des changements profonds et les produits obtenus sont fort complexes, et varient beaucoup avec les facteurs

agissant sur la distillation, la vitesse et la température.

La distillation de la cellulose de pin commence déjà à 190°; à partir de 220°, la cellulose se détruit assez rapidement en brunissant; la destruction devient exothermique à 300°. A ce moment, il y a un grand dégagement de gaz entraînant des goudrons et le jus pyroligneux. La distillation est terminée à 500°. Il reste finalement, dans la cornue, du charbon ayant gardé la forme extérieure de la cellulose traitée.

Distillation de la lignine de pin (à la soude).

La décomposition pyrogénée de la lignine commence à 250°, c'est-à-dire à une température plus élevée que celle de la pyrogénation du bois et de la cellulose. Le dégagement gazeux qui l'accompagne est maximum vers 325-350°; à ce moment, la décomposition atteint la phase exothermique qui élève rapidement la teméprature. La décomposition pyrogénée de la lignine est terminée à 550°.

Comparaison entre la cellulose et la lignine pendant la distillation.

Il est intéressant de comparer les produits et les rendements donnés par la distillation de la lignine et ceux donnés par le bois et la cellulose. Voici d'après Fuchs (1).

---

(1) Fucks : *Die Chemie des Lignins*, p. 152.

Rendement % de produits secs.

Produits	Bois de pin	Cellulose de pin	Lignine de pin	Observations
Charbon	37,80	34,86	50,64	
Goudron.....	8,08	6,26	13,00	% en poids du bois
CH^3COOH.....	3,19	2,79	1,09	anhydre
Alcool méthylique.	0,96	0,07	0,90	
CO^2.....	56 50	62,90	9,60	
CO.....	32,55	32,42	50,90	% en volume
CH^4.....	9,23	3,12	37,50	de gaz
C^2H^4.....	1,72	1,56	2,09	

Les allures de la distillation de la lignine et de la cellulose sont à peu près semblables, mais les produits obtenus sont nettement différents.

a) Le rendement en charbon est nettement plus élevé pour la lignine (50 %) que pour la cellulose (34 %).

b) Le rendement en méthylène est presque uniquement dû à la lignine qui donne 1,1 % de méthylène contre 0,2 % pour la cellulose.

c) L'acide acétique provient partiellement de la lignine, partiellement de la cellulose.

d) La lignine et la cellulose donnent à peu près la même quantité de gaz, mais les gaz fournis par la lignine sont en majeure partie formés de CO et CH^4, ceux de la cellulose sont surtout formés de CO^2 et ont, par conséquent une valeur calorifique très inférieure.

e) Les goudrons sont plus abondants dans la lignine (13 %) que dans la cellulose (6 %) et les goudrons de lignine sont nettement plus riches en phénols.

On voit donc que c'est surtout la lignine qui fournit les produits les plus intéressants, les rendements étant bien supérieurs à ceux donnés par la cellulose. C'est la lignine qui, par sa richesse en groupes méthoxyles, produit l'alcool méthylique, le produit le plus important à côté du charbon de bois dans la distillation.

La distillation du bois est donc une véritable industrie des dérivés de la lignine; on aurait certainement avantage à distiller de la lignine plutôt que du bois (2). Dans les dernières années, la distillation de la lignine fut spécialement étudiée. *Voici quelques résultats obtenus par divers auteurs :*

Fischer et Schrader (3) ont distillé une lignine de pin et ont obtenu :

Eau	10,2 %
Charbon	57,2
Goudron	14,4
Gaz	18,2

Heuser et Skioldebraud (4) ont obtenu pour 100 gr. de lignine de pin sec, distillée à 400° :

Humidité 10 %.

Charbon	50 %
Pyroligneux	28
Goudron	13
Gaz	9

A. Pictet et M. Gaulis (5), distillation de la lignine (Willstatter), procédé chlorhydrique, dans le vide :

---

(2) Voir, par ex. Dupont : Etat de nos connaissances sur la chimie de la lignine. *Chim. et Ind.*, vol. 19, n° 1-3, 1918.
(3) Fischer et Schrader : *Ges. Abhandlung Kenntnis Kohle*, t. 5, p. 106, 1922.
(4) Heuser et Skioldebraud : *Zeit. angew. chem.*, 32, 141, 1919.
(5) A. Pictet et M. Gaulis : *Helv. acta*, t. 6, 627, 1923.

Charbon	52 °/₀
Pyroligneux	21
Goudron	15
Gaz	12

Michaux (6) :

Charbon	56 %
Pyroligneux	34
CH^3COOH	0,45
Goudron	9,55

MM. G. Dupont, Lussaud et Allard (7). Lignine de pin distillée à 550° (distillation très lente) :

Charbon	50,8 %
Goudron	4,2 (8)
Pyroligneux	31,6
Gaz	9,3 litres, 3 %

ETUDE THEORIQUE DE LA CARBONISATION DES BOIS

a) *Distillation sèche du bois en vase clos.*

La chaleur de distillation n'est pas empruntée à la combustion du bois lui-même, mais à une source de chaleur extérieure, un foyer alimenté par un combustible quelconque.

Le bois soumis à la distillation perd d'abord son

(6) Michaud : Thèse Uuniversité, Bordeaux, 1925.

(7) G. Dupont, Lussaud et Allard : Office Nat. Comb. liq., 1928, 3e année, p. 553-590.

(8) Le rendement en goudrons est bas ici, à cause de la lenteur de la distillation (24 heures).

eau tant que la température n'est pas trop élevée, le bois se dessèche sans altération, puis la température s'élève, le bois commence à se détruire et les divers produits se dégagent.

Au point de vue thermique, on distingue trois périodes dans la distillation :

1° Evaporation de l'eau contenue dans le bois sous l'influence d'une chauffe extérieure à 170° s'effectuant presque sans dégagement gazeux.

2° Echauffement de la masse de bois jusqu'à 275°, température nécessaire au déclanchement de la réaction exothermique de carbonisation, avec dégagement des gaz, presque uniquement oxygénés (CO^2, CO) et de vapeurs d'eau contenant de l'acide acétique et relativement peu d'alcool méthylique et de goudrons.

3° Au delà de 275°, commence la période de réaction exothermique (autocarbonisation) sans apport de chaleur extérieure. Pendant cette phase, la proportion de H et de carbures d'H dans les gaz s'accroît fortement ainsi que les goudrons.

Après cette période vive, la distillation devient tranquille et il suffit alors d'augmenter peu à peu la température pour terminer la distillation qui est finie à 500°.

b) *Facteurs influant sur la décomposition pyrogénée des bois.*

Nous venons de voir que les distillations séparées des composants isolés donnent des renseignements sur l'origine des produits de distillation du bois, mais nos connaissances sur l'ensemble des réactions de pyrogénation des bois sont encore très in-

certaines, parce que les phénomènes de la pyrogénation sont fort complexes. Il y a lieu de remarquer que la décomposition du bois n'est pas purement et simplement la résultante des décompositions des divers constituants. Il faut tenir compte aussi des divers facteurs qui influent sur la formation des produits. Ces facteurs sont :

1° *La température et la vitesse de distillation.* — Elles ont une influence considérable sur le rendement. Il fait éviter le plus possible les surchauffes au moment où il se produit la décomposition exothermique, c'est-à-dire la température à laquelle la carbonisation se poursuit d'elle-même.

L'opération doit être conduite très différemment, suivant qu'on a pour but de produire des gaz combustibles ou de recueillir les sous-produits. La chaleur gagne peu à peu les couches ligneuses internes et à partir de 170°, elle commence à les décomposer. Il se produit tout d'abord des composés complexes et peu stables. Ces composés, en se dégageant, arrivent à la surface où la température est plus élevée, et se dissocient en produits moins complexes et de plus en plus stables.

La température s'élève et, à l'action de dissociation, s'ajoute l'action réductrice du charbon des couches de la périphérie, qui sont déjà bien carbonisées. Les composés tendent vers l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène, en un mot les gaz combustibles. Une carbonisation rapide, à basse température, qui permet d'obtenir une température homogène, laisse se dégager facilement les produits complexes Une distillation rapide, à basse température, donnera sans altération des rende-

ments élevés en produits condensables. Il en sera, par suite, de même du rendement en charbon.

Une distillation rapide, à température élevée, produit au contraire beaucoup de gaz et peu de produits liquéfiables (9), à cause d'une température peu uniforme qui provoque des surchauffes.

2° *Influence de la pression.* — L'influence de la pression est bien moins grande que celle de la température et de la vitesse.

Palmer (10) a étudié l'action des pressions élevées. Sous une pression de 8 kilos, la réaction exothermique n'a pas lieu et le rendement en charbons croît fortement aux dépens des rendements en pyroligneux et goudrons.

Klason (11) a étudié l'action du vide, cathodique, et conclu qu'il y a deux réactions distinctes; une réaction primaire (celle qui a lieu dans le vide) donnant un goudron qui se décompose dans une réaction secondaire qui est exothermique.

3° *Influence de l'humidité.* — D'après M. G. Dupont (12) la teneur en eau du bois a une grande importance; l'humidité provoque de grosses différences de température entre la périphérie et le centre, et il en résulte une destruction des goudrons. En outre, l'eau contenue dans le bois accroît la densité du bois. Pour sa volatilisation, on dépense une grosse quantité de calories inutilement et retarde de ce fait la distillation. En outre, le bois sec

---

(9) Voir, par exemple, Mariller : La carbonisation des bois en vase clos, et Uhlmann : Encyclopédie der Technischen chem., t. 6.

(10) Palmer : *J. Ind. Eng. Chem.*, t. VI, p. 790, 1914.

(11) Klason : *J. prakt. Chem.*, t. XC, p. 413, 1914.

(12) G. Dupont : La distillation du bois (Encyclopédie Léauté, Paris, 1924).

donne un meilleur rendement en acide acétique, et alcool méthylique que le bois humide.

Le séchage est donc un avantage puisque le rendement d'une part est accru et que, d'autre part, on obtient des volumes de liquide brut moindres, ce qui diminue considérablement la dépense en combustible.

Il reste donc à rechercher les moyens de provoquer par catalyse ou par tout autre moyen, avec ou sans intervention de nouvelles substances chimiques, des réactions complémentaires permettant d'orienter dans tel ou tel sens, la distillation, afin d'aboutir à des rendements élevés en tel ou tel produit.

Il serait donc intéressant d'entreprendre des recherches dans un nouveau sens, de voir si la catalyse ne pourrait pas changer l'aspect de la distillation.

CHAPITRE II

ESSAIS D'ACTIONS CATALYTIQUES

On a cherché, depuis quelques années, à améliorer les rendements en produits utiles de la distillation du bois en ajoutant au bois, avant sa distillation, différents produits chimiques influant d'une manière plus ou moins favorable sur le phénomène de la distillation.

Tous les travaux exécutés dans ce but ont été effectués dans des laboratoires de recherches et ont un intérêt plutôt scientifique que pratique. Les travaux ont été menés de différentes façons. Certains injectent les catalyseurs par trempage, d'autres par pression, mais on fait varier quelquefois trop de facteurs à la fois pour pouvoir dégager nettement l'influence de chacun d'eux.

Nous donnons ici un résumé assez bref des travaux qui ont été exécutés avant notre travail.

Pointet (1) a été le premier, en 1910, à employer un catalyseur. Il distillait le bois, après addition préalable d'acide sulfurique, et obtenait ainsi un pyroligneux riche en acide acétique, et exempt de goudron.

(1) Pointet : B. F. 500.473, du 18 déc. 1910.

F. Fischer et Niggemann (2) ont employé des alcalis comme catalyseurs. Leur but était surtout d'améliorer le rendement en goudron. Avec le chlorure de zinc, ils ont obtenu (et nos résultats sont d'accord avec ce fait), une diminution de 3 % en goudron, et une augmenattion considérable en charbon, qui atteint 40 %.

Sur les travaux de Palmer (3) nous avons des détails plus précis. Il imprégnait de la sciure de bois de hêtre et de bois d'érable, avec une solution aqueuse d'acide phosphorique. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec une concentration de 5 % d'acide phosphorique. Ce catalyseur provoque surtout un accroissement en acide acétique et en alcool méthylique.

Palmer a également fait agir la pression sur la distillation du bois. Sous 6 kilos de pression, par cm^2, la quantité d'acide acétique était de 2,7 fois plus grande que sans catalyseur; le rendement en alcool méthylique de 40 à 90 fois plus grand, d'autre part, il constatait un abaissement considérable du rendement en goudron, qui disparaissait presque entièrement.

Pour des pressions plus élevées, les résultats semblent un peu moins favorables.

Palmer a aussi étudié la distillation en imprégnant du bois avec de la créosote et du goudron et en faisant varier la pression. Il obtient ainsi sous des pressions de 2,1, 4,2 et 6,3 atmosphères, des rendements respectifs de 1,46, 1,75 et 2,1 % en alcool méthylique.

---

(2) Fischer et Niggemann : *Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle*, 1, 176, 1917.
(3) Palmer : *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1918, t. 10, p. 264.

D'après Mariller (4), cette influence favorable du goudron et de la créosote, est due probablement à la séparation des groupes méthoxyles. Dans d'autres essais, Palmer a employé l'acide sulfurique comme catalyseur et a trouvé qu'il diminue le rendement en acide acétique.

Serret (5) ajoute au bois avant sa distillation, des alcalis et des produits terreux; il conclut de ses expériences que le rendement en acide acétique est d'autant plus élevé que les cendres contiennent plus d'alcalis.

Heuser (6) traite le bois par des acides minéraux sous pression et le distille ensuite. Il obtient ainsi un accroissement sensible en acide acétique et en alcool méthylique.

Basset et Frémy (7) ont démontré la possibilité d'obtenir des rendements élevés en cétones, en ajoutant au bois de 2,5 à 8 parties du poids pour une partie de bois. Ils ont obtenu en ajoutant pour une partie de bois 2,5 parties de chaux, 26 % d'acétone.

Les résultats obtenus par Hawley (8) sont plus intéressants. Il traite le bois par des produits basiques. Il a employé comme catalyseurs $Ca(OH)^2$ CO^3Ca, SiO^3Na^2, $Mg(OH)^2$, Fe^2O^3, $MgCl^2$ et CO^3Na^2 à une concentration de 0,5-1, 1,5-2 et 3 %

$Mg(OH)^2$ et $MgCl^2$ donnent une diminution en acide acétique et une augmentation légère en alcool méthylique pour l'érable. Le meilleur de tous ces catalyseurs est CO^3Na^2. A la dose de 1,5 % de ce catalyseur pour l'érable, le rendement en alcool

(4) Mariller : Carbonisation du bois, p. 47 (Paris, 1924).
(5) B. F. 552.337, du 18-2-1918, Serret.
(6) Heuser : D. R. P. 332.298, du 8-4-1919.
(7) Basset et Fremy : *Chem. Met. Eng.*, 20, 190. 1922.
(8) Hawley : *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 14, 43, 1922.

méthylique est accru de 48 % et, à la dose de 0,5 % pour le chêne, il est accru de 120 %.

Dans les deux cas, d'après cet auteur, le rendement en acide acétique n'est pas sensiblement réduit.

D'après Hawley et Ajar (9) l'augmentation du rendement en alcool méthylique, par addition d'acide phosphorique, n'est pas aussi considérable que l'indiquait Palmer.

Miura (10) ajoute au bois, avant sa distillation, du nitrate de potasse et du carbonate d'ammonium et obtient des résultats analogues à ceux de Hawley.

R. Lessing et M. A. Blanks (11) ont fait agir divers catalyseurs sur la distillation de la cellulose provenant de divers bois. Ils constatent dans tous les essais, surtout l'augmentation en charbon de cellulose.

Schoerger (12) a attribué les rendements élevés de Basset à des déterminations erronées. Il n'a pu arriver en effet à des résultats supérieurs à 2.10 % en acétone, avec trois sortes de bois en présence de quatre parties de chaux.

Des travaux intéressants furent effectués par MM. G. Dupont et R. Lascaud (13) à l'Institut du Pin, en 1927. Nous donnons ici un résumé de ces recherches qui nous ont incité à poursuivre ces essais.

Toutes les expériences faites auparavant par les divers chercheurs sont faites en général sur du bois

---

(9) Hawley et Ajar : *Chem. Met. Eng.*, t. V, p 66, 1921.

(10) Miura : *Journ. Chem. Ind. Japon*, 1924, t. 27, p. 34.

(11) R. Lessing et M. A. Blanks : *Journ. Chem. Soc. London*, 125, 2344, 1924.

(12) Schoeger : *Ind. Eng. Chem.*, t. 17, p. 944.

(13) G. Dupont et R. Laschaud : *Ann. Off. Nat. Comb. liq.*, t. 2, n° 1, p. 21-36, mars 1927.

fortement divisé (sciure) et à ce point de vue, perdent complètement de leur intérêt industriel. Les auteurs précédents, au contraire, ont poursuivi leurs recherches dans un but plutôt pratique en faisant agir les catalyseurs sur du bois ayant les dimensions ordinaires de la distillation industrielle et, avec un four de distillation semi-industriel.

L'ordre des recherches était le suivant :

1° Etude préalable de l'action de divers catalyseurs sur la distillation du bois de pin afin de rechercher les catalyseurs les plus actifs.

2° Influence de la concentration du catalyseur choisi sur les rendements.

3° Etude comparée de l'effet du catalyseur choisi sur la distillation du bois de pin et celle de divers autres bois.

Les catalyseurs étudiés étaient les suivants :

La soude, le carbonate de soude, le chlorure de calcium, l'acide phosphorique, les liqueurs noires de papeterie, à la soude, et le bisulfate de soude.

Dans le tableau suivant, nous donnons un résumé des résultats obtenus par *MM. G. Dupont et R, Lascaud.*

Action de divers catalyseurs sur le bois de pin.

Rendement en kilo pour 100 kilos de bois anhydre. Humidité du bois : 13 %.

Catalyseur.....	Charbons	Goudrons	Goudron dissous	Acide acétique	Méthylène	Observations
Sans catalyseur.....	32,45	15,3	6,1	3,02	0,53	Témoin : moyenne des 3 opérations.
Soude à 1 %	34,77	11,12	3,0	1,85	2,46	Séchage 8 jours après macération de 8 jours à froid dans le catalyseur.
Carbonate de soude à 1%	33,5	10,0	3,0	1,82	1,57	Immersion du bois à 100° dans le catalyseur froid. Séjour dans le catalyseur 48 heures. Séchage 8 jours.
Liqueur noire	33,1	9,2	2,6	2,01	1,93	Macération 30 jours. Séchage 15 jours.
Chlorure de calcium à 1%/°	24,8	8,2	2,9	2,46	0,85	30 minutes dans l'eau à 100°. 48 heures dans catalyseur froid.
Bisulfate de soude à 1%.	33,8	16,5	3,5	2,25	0,75	Séchage 8 jours.

Les conclusions tirées de ces résultats sont les suivantes :

1° La soude donne une action catalysatrice extrêmement nette.

On constate surtout une augmentation considérable en méthylène, le rendement est presque quintuplé, mais en revanche les rendements en acide acétique et en goudron sont réduits.

2° Les liqueurs noires de papeterie agissent à peu près dans le même sens que la soude.

3° Le carbonate de soude a une influence moindre que la soude. Le rendement en méthylène est seulement trois fois plus grand que sans catalyseur.

4° Le chlorure de calcium réduit le rendement en goudron sans augmenter le rendement en acide acétique ou méthylène.

4° L'acide phosphorique et le bisulfate de soude réduisent le rendement en acide acétique et goudron et augmentent un peu le rendement en méthylène.

C'est dons la *soude* qui est le catalyseur le plus actif dans le sens indiqué.

Etude de l'influence de la concentration des solutions de catalyseur.

Des essais assez nombreux furent exécutés avec la soude (trouvé comme catalyseur le plus actif) pour trouver la concentration ayant l'action la plus favorable sur les rendements dans la distillation du bois de pin.

On a utilisé, comme concentrations :

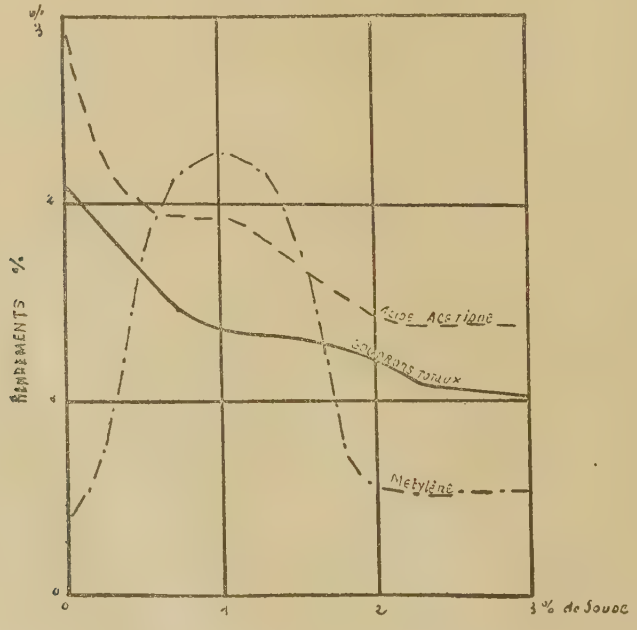
0,25, 0,50, 0,75, 1, 1,25, 1,50, 2 et 3 %.

Les conclusions tirées des résultats obtenus avec les différentes concentrations de catalyseur, sont les suivantes :

1° Le rendement en méthylène présente un maximum pour 1 % de soude dans la solution catalysatrice.

Avec une concentration moindre de catalyseur, le rendement est moindre. Pour les concentrations en soude, supérieures à 1%, le rendement en méthylène décroît, pour 2 ou 3 %; il n'est pas sensiblement supérieur à celui obtenu sans catalyseur.

2° Le rendement en acide acétique, est en général abaissé par le catalyseur, mais il présente un



maximum relatif pour la teneur de 1% du catalyseur.

3° Le rendement en goudron total suit une diminution sensiblement parallèle à celle de l'acide acétique.

Les résultats de l'influence de concentration de catalyseur sont représentés en gros par les courbes construites en affectant chaque point d'un coefficient de probabilité, fonction du nombre d'expériences dont il est la moyenne.

De toutes les expériences, on peut donc conclure que la concentration à 1 % *de catalyseur dans la solution catalysatrice,* a l'action la plus favorable sur les rendements de la distillation du bois.

Effet catalytique de la soude sur la distillation de divers bois.

Le bois type était le bois de pin. Pour comparer l'action du catalyseur choisi pour le bois de pin (la soude à 1 %) avec d'autres bois, on a étudié dans des conditions identiques, le bois de chêne, de charme, d'orme, de peuplier, de hêtre, de platane et de sapin.

On constate avec presque tous ces bois, un accroissement de rendement en méthylène, mais cet accroissement est quand même moins élevé que pour le bois de pin.

Les rendements en goudron sont, avec certains bois, au contraire, légèrement accrus.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La première partie de ce travail qui fait l'objet du chapitre I a été entreprise en vue de compléter l'étude faite par MM. Dupont, Lussaud et Allard (1) sur l'allure de la distillation de divers bois. Ainsi que l'a montré M. G. Dupont (2), en s'appuyant sur les courbes de distillation précédemment obtenues, il y a un avantage à utiliser, dans les gazogènes, du bois distillé vers 275°.

Nous savons que les divers constituants du bois n'ont pas le même pouvoir calorifique; alors que la cellulose donne par distillation, surtout du charbon et de l'eau, la lignine beaucoup moins riche en oxygène, donne par distillation, des gaz utiles au gazogène. Nous avons vu que la cellulose et la

(1) G. Dupont, J. Lussaud et J. Allard : Etude de la distillation de divers bois à diverses températures. (*Ann. Of. Nat. des Comb. liq.*, 3e année, 4e livraison, 1928.)

(2) G. Dupont : Etude des gazogènes. (*Ann. Of. Comb. liq.*, 1928, 4e livraison.)

lignine subissent toutes deux une décomposition violente à 300°. La solution proposée, de la distillation à 275°, ne réduit donc que très incomplètement les hydrates de carbone et laisse encore dans le bois une assez forte proportion d'eau de constitution qu'il y aurait avantage à réduire.

En entreprenant ce travail, nous nous sommes, dès lors, posé le problème suivant :

N'est-il pas possible, par le choix d'un catalyseur convenable, de provoquer la décomposition des hydrates de carbone avant celle de la lignine ?

Nous avons été conduits alors à étudier ici l'influence des catalyseurs sur l'allure même de la distillation, et aussi à observer comment varient les rendements en fin de distillation, en fonction des catalyseurs.

Il était dès lors intéressant de voir si les catalyseurs avaient une action favorable sur la courbe de distillation, par exemple en déplaçant la discontinuité observée dans la distillation vers 300°. Nous nous sommes occupés uniquement, de la distillation du bois de pin, très particulièrement intéressant dans la région landaise, et nous avons employé une série de catalyseurs que nous avons divisés en trois groupes : les *acides,* les *bases* et les *sels métalliques.*

Le chapitre II est l'exposé de la deuxième partie de ce travail, c'est-à-dire, de l'*étude des rendements.*

La partie bibliographique nous a montré que l'étude de l'action des catalyseurs sur la distillation du bois, au point de vue rendements, a été abordée par beaucoup d'auteurs, mais dans des conditions très différentes.

Certains auteurs opèrent sur de la sciure de bois,

d'autres sur des copeaux, et tous avec des fours différents. Or, l'expérience a montré que l'on obtenait des résultats extrêmement variables suivant les dimensions des fours, leur forme, leur mode de chauffage et l'état de division du bois.

Seuls, MM. Dupont et Lascaud (3) ont fait une étude méthodique de l'action des catalyseurs, en opérant pour chaque essai dans des conditions identiques, dans un four semi-industriel, à chauffage à bois.

Ayant à notre disposition, un four électrique, à chauffage parfaitement uniforme, il était intéressant de vérifier dans ces conditions l'action des catalyseurs sur les rendements.

Les rendements observés sont naturellement fort loin des rendements industriels, mais on veut surtout comparer entre eux les divers catalyseurs, et on peut espérer que, dans les fours industriels, les rendements obtenus resteraient sensiblement proportionnels aux nôtres.

---

(3) *Loc. cit.*

CHAPITRE I

ETUDE DE L'ALLURE DE LA DISTILLATION EN FONCTION DU CATALYSEUR

1° Bois utilisé.

Cette étude a été entreprise sur le bois de pin. La France, en effet, possède dans le Sud-Ouest, de grandes forêts; le bois de pin pourrait donc être une matière très précieuse pour la distillation. Son prix est peu élevé et l'on pourrait espérer trouver, dans l'emploi des catalyseurs, un moyen d'améliorer encore les rendements et, par suite, permettre à l'industrie de la distillation d'utiliser plus avantageusement le bois de pin.

2° Appareil de distillation

Pour pouvoir étudier avec une grande précision tout le phénomène de la distillation, il faut obtenir une température parfaitement homogène de la masse chauffée, un réglage facile et précis de cette température, et une étanchéité parfaite de l'appareil pour permettre la récolte intégrale des produits liquides et gazeux.

I
A
B
C
D
E
F
G
H
H

Tout cela nous permettra d'établir le bilan de la distillation.

L'appareil qui nous a donné satisfaction est le suivant :

La cornue est constituée d'une bombe d'*acier A* de deux litres, sur laquelle est vissé un *tube de dégagement B* de 20 cms, muni d'une tubulure latérale et surmonté d'un presse-étoupe par lequel passe une *pince thermo-électrique C*. La cornue est suivie d'un *réfrigérant D*, d'un *ballon à trois tubulures E* pour la récolte des produits liquides, d'un deuxième *réfrigérant F*, d'un *compteur* pour mesurer le volume des gaz *G* et d'un *gazomètre* pour la récolte des gaz *H*.

Le remplissage et la vidange de la cornue s'obtiennent en dévissant le tube supérieur; le bois utilisé est découpé en fragments assez petits pour passer par l'ouverture de la bombe. Le chauffage de la cornue s'effectue au moyen d'un four électrique à résistance à plusieurs circuits, de nickel et de michrome, enroulés sur un tube de tôle recouvert d'amiante, dans lequel la cornue entre à frottement jusqu'à 10 cms au-dessus de sa partie supérieure. Le four est bien calorifugé ainsi que les deux extrémités de la cornue. Une deuxième *pince thermo-électrique I* est glissée entre la cornue et l'enveloppe interne du four et permet de suivre la température extérieure de la cornue; la différence entre le centre et l'extérieur de la cornue n'a jamais dépassé 5°.

Par un réglage convenable du courant, on peut régler la température de distillation. Dans ces conditions, nous avons obtenu une température parfaitement homogène dans toute la masse de distilla-

tion. La charge de la cornue était de 450 à 500 grs de copeaux de 1 cm^3 environ.

3° Traitement préalable du bois soumis à la distillation.

Le bois de pin soumis à la distillation provient d'un même lot de déchets de scierie (délignage) et est découpé en fragments de 1 cm × 1 cm, afin qu'il puisse entrer aisément dans l'ouverture de l'appareil de distillation.

Son *humidité* a été déterminée de la façon suivante :

100 grs de bois découpé, placés dans un cristallisoir, sont séchés à 105° à l'étuve, jusqu'à poids constant. On a trouvé : 12 *pour* 100 *d'eau.* Le bois ainsi découpé a été placé ensuite pendant 3 heures dans une solution à 1 pour cent du catalyseur à étudier. Il absorba environ 1%, par rapport au poids du bois sec, de solution catalysatrice, ce qui correspond en fin de distillation à une augmentation de 1 % du rendement en charbon.

Le bois imprégné du catalyseur est ensuite séché à 100° dans le vide jusqu'à ce qu'il ait repris son poids initial. Le bois, prêt à subir la distillation est ainsi parfaitement sec.

Chaque distillation s'effectue avec environ 500 grs de bois sec.

4° Conduite de la distillation et récolte des produits.

La durée d'une distillation était de 3 heures à 3 heures 1/2. La température, déterminée par le

pyromètre disposé dans la masse du bois, était amenée, par une progression lente, jusqu'à 500° à la fin de l'opération.

La lecture de la température et la récolte des produits liquides et gazeux correspondant à chaque lecture étaient faites toutes les 15 minutes.

Les produits liquides recueillis dans le ballon étaient décantés en deux parties : jus pyroligneux et goudron dont on mesurait les volumes.

Le volume des gaz était lu sur le compteur placé à l'extrémité de l'appareil. Des prises faites à la sortie du compteur, aux diverses phases de la distillation, étaient analysées.

L'analyse des CO^2, *CO et O* était faite à l'appareil d'Orsat. L'*H était déterminé* par combustion avec de l'air sur un fil de palladium chauffé à 300°.

Les rendements ont été calculés, par rapport au poids de bois sec. Connaissant la densité des gaz, donnée par l'analyse, on a calculé le rendement des gaz, en poids; ayant le rendement en gaz, jus pyroligneux et goudron, la différence donnait le rendement en charbon. Le charbon retiré de la cornue à la fin de l'opération était pesé et permettait ainsi de voir s'il n'y avait pas eu de fuite dans l'appareil pendant la distillation.

5° **Allure générale d'une distillation.**

Tout d'abord, l'allure générale de la distillation, et la composition des produits obtenus, peuvent être déterminées par une distillation lentement poussée jusqu'aux températures élevées.

Voici les résultats d'une telle expérience sur 445*grs de bois séché à* 100°.

Distillation avec $ZnCl^2$ à 1 pour 100 comme catalyseur.

Temps	Température	Volume de gaz en litre	Jus pyroligneux en cm³	Goudrons en cm³	Composition des gaz (O et Az déduits) % en vol		
					CO^2	CO	H et carbure d'H
0h.m.	—	—	—	—			
0.30'	150°	0,1	5	0			
0.45'	180	0,1	17	0			
1 h.	200	0,3	27	0			
1.15'	220	0.8	34	0	70	30	0
1.30'	240	1,4	40	1			
1.45'	260	5,1	55	2			
2 h.	280	10,0	83	3			
2 15'	300	13,0	97	4	68	32	0
2.30'	350	21,0	121	6			
2.45'	380	24,0	126	8			
3 h.	400	27,6	129	11	42	42	16
3.15'	450	33,5	133	16			
3.30'	500	40,0	138	19	18	22	60
3.45'	550	46,0	148	24			

Voir page (50) la courbe correspondante.

Résultats obtenus.

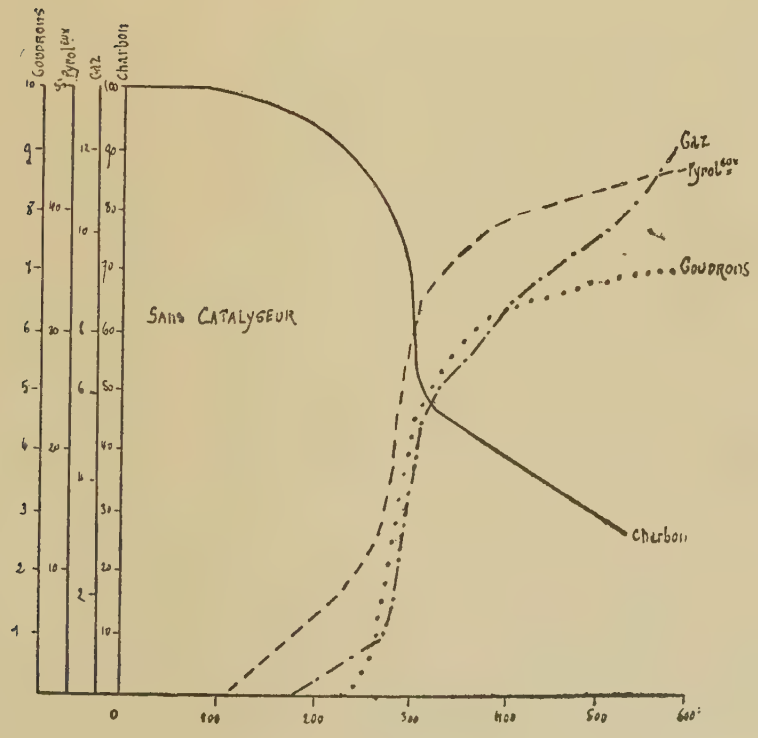
Nous avons étudié 3 groupes de catalyseurs :

a) Acides,
b) Chlorures,
c) Alcalis.

Les résultats obtenus sont condensés dans les tableaux suivants :

DISTILLATION DE BOIS DE PIN SANS CATALYSEUR
(bois témoin)

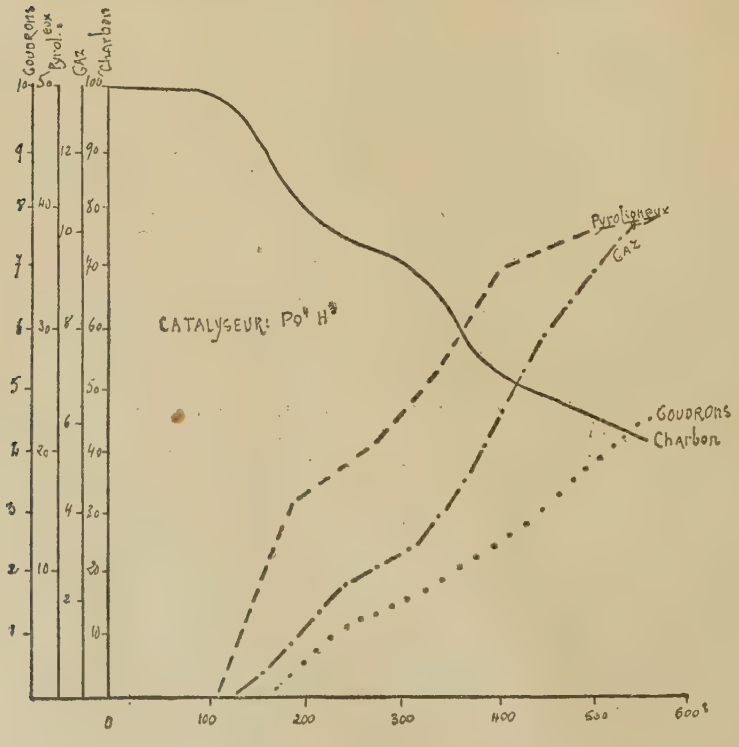
Températures degrès	Rendements en gaz %	Composition des gaz			Rendements en pyro-ligneux %	Rendements en goudrons %	Rendements en charbon %
		CO^2	CO	H et car. d'H			
130	—	—	—	—	2,4	—	97,6
200	0,2	75	25	0	7,0	—	93,0
275	1,4	75	25	0	14,0	1,8	81,7
290	1,6				16,1	1,8	79,1
310	5,0	60	40	0	32,9	4,8	53,9
320	7,0				34,4	5,0	48,7
380	7,0	41	25	34	35,4	6,2	46,5
400	9,0				40,0	6,6	38,1
480	10,6	25	25	50	41,5	7,0	37,5
515	10,6	21	8	71	42,2	7,0	31,0
550	12,2				45,3	7,4	27,5



a) Acides

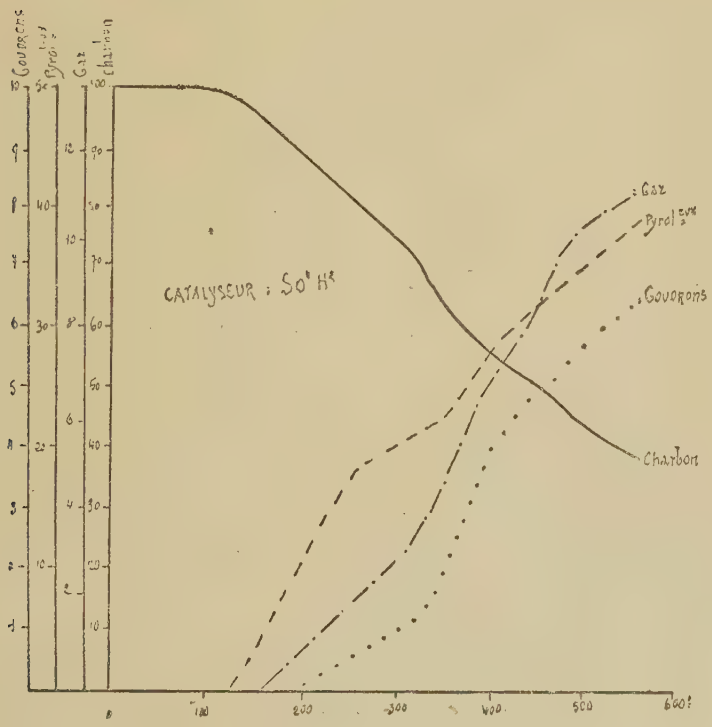
1° *Acide phosphorique*

Températures	Rendements en Gaz	Composition des gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH %	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degres	%				%	%	%	%
145	0.2	»	»	»	6.3	»	»	93,4
190	0,9	60	40	»	17,9	»	0,4	80,4
250	2.3	»	»	»	19.7	»	1,1	76,2
340	3,7	»	»	»	27,6	»	1.8	66 0
380	5,26	40	35	25	34,5	»	2.4	56,2
420	6,36	»	»	»	36,0	»	2,7	52,9
460	7,9	»	»	»	36,8	»	3.5	49,4
500	9.2	»	»	»	38,1	»	4.0	45,9
550	10,3	»	»	»	39,0	»	4.7	42,9



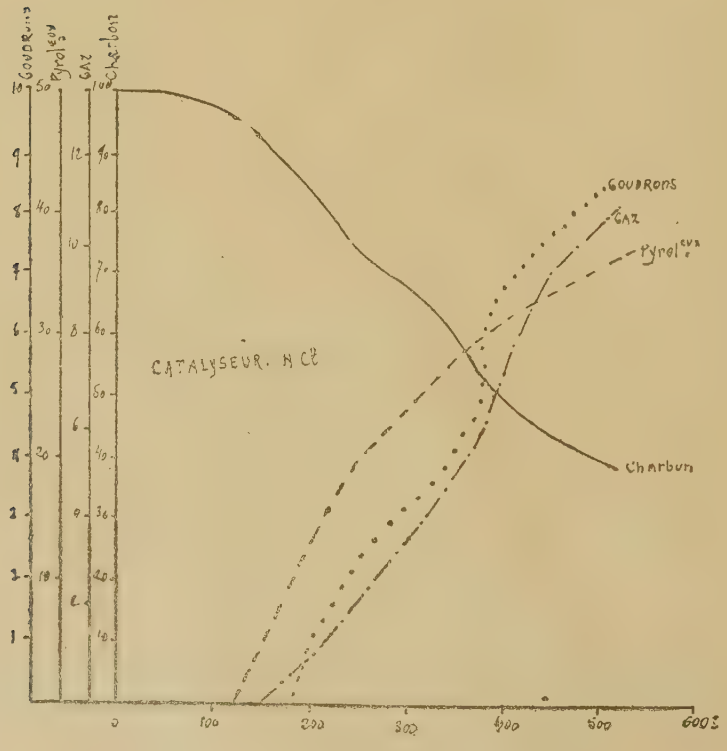
2° Acide sulfurique

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH %	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
150	0,5	»	»	»	4,6	11,70	»	94,6
180	0,7	»	»	»	8,7	14,58	»	90 2
200	0,7	70	30	»	10.5	15,12	0,2	88 0
240	1,8	»	»	»	15,0	15,12	0,4	81,3
260	2,2	»	»	»	17,5	12.24	0.6	78,0
300	2,7	»	»	»	19,8	10,08	0,9	75.4
340	4,1	»	»	»	21.8	10,20	1,4	69,7
390	6.5	36	36	28	27,7	9,72	3,4	57,8
420	7,6	»	»	»	28,8	3,72	4,1	54,5
460	8 3	»	»	»	31,7	7,92	4,8	50,2
500	10.1	16	28	60	35,1	9,72	5,4	44,0
560	11,2	»	»	»	37,8	6,93	6,4	39 2



3° *Acide chlorhydrique*

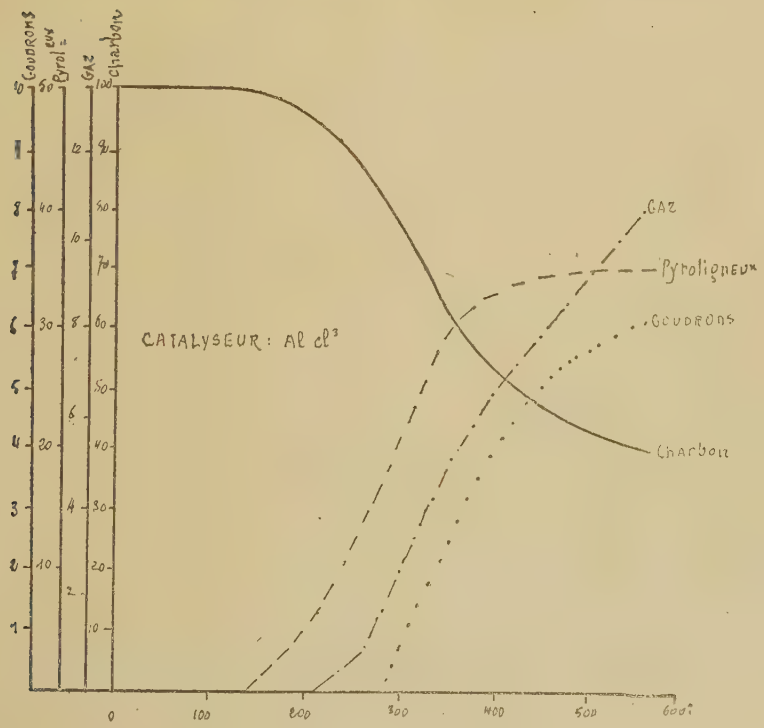
Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Actdité en CH^3COOH %	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
150	0,43	»	»	»	6 8	9.93	»	92,5
200	0 65	82	18	»	11,3	10,68	0,2	87,3
250	2,18	»	»	»	20,2	9,96	2,3	73.8
300	3,0	28	35	37	23,2	9,93	2,7	69,0
360	4,5	»	»	»	25,6	8,76	3,8	62.8
400	7,7	»	»	»	32,1	7,62	6.8	48.7
450	8,8	20	25	55	32,5	4,92	7,5	46,5
500	10,2	»	»	»	35,6	1,38	8,2	41,2
550	11,2	»	»	»	36.2	0,78	8,8	39,0



b) Chlorures

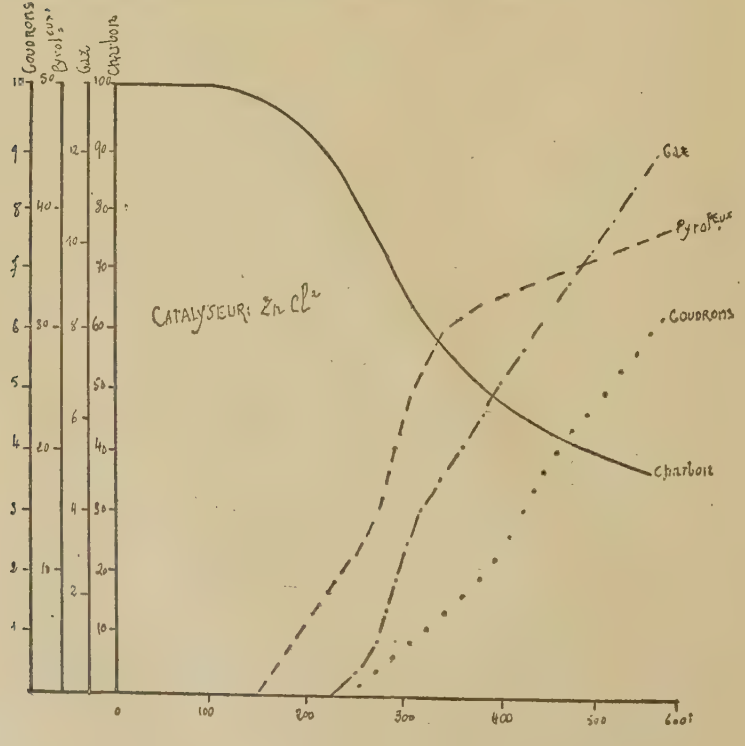
1° *Chlorure d'Aluminium*

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degres	%				%	%	%	%
150	»	»	»	»	1,1	3,00	»	98,9
180	0,2	»	»	»	3,6	4,26	»	96.1
200	0,2	»	»	»	4,7	5,88	»	94,9
220	0,3	70	30	»	7,2	11.34	»	92.4
240	0 8	»	»	»	12,0	17,76	»	86,7
290	1,6	»	»	»	17,0	14,70	0,2	80,0
320	3,9	62	38	»	26,5	11,40	1.3	65,5
360	5,3	»	»	»	30,8	10,20	2,5	57,7
400	6,5	40	26	34	33.1	9,00	3,8	52,4
450	8,5	»	»	»	35,6	6,24	5,2	45.7
500	9,2	18	16	66	36,1	3,72	5,6	44 1
560	11.4	»	»	»	37.1	1,86	6.3	40,4



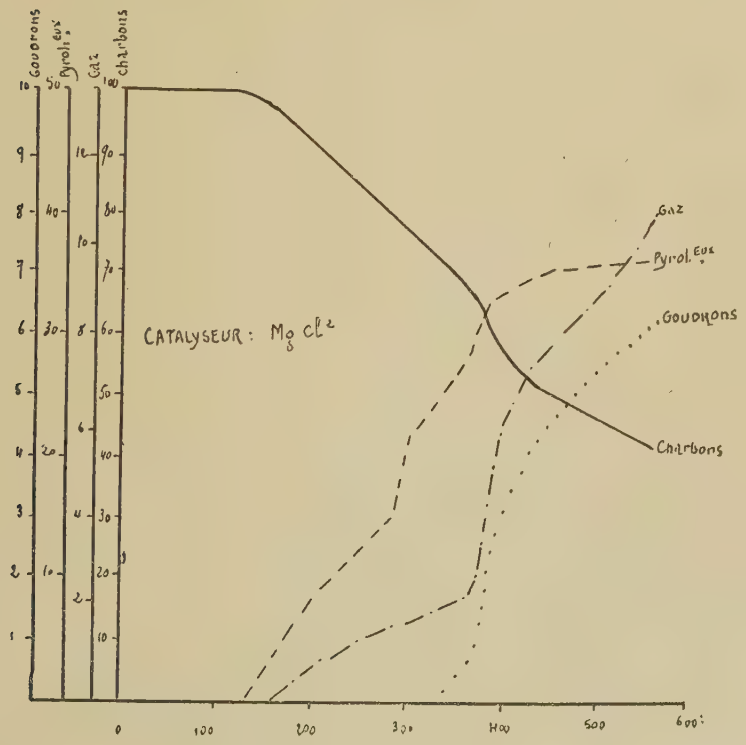
2° *Chlorure de Zinc*

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH °/₀	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	°/₀				°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
150	»	»	»	»	1,3	»	»	98,7
180	»	»	»	»	4,3	4 92	»	95,6
200	»	»	»	»	6,9	7,44	»	92,9
220	0,2	70	30	»	8,7	10,20	»	90,9
240	0,3	»	»	»	10,3	11,10	0,2	88,8
260	1,3	»	»	»	14 1	11,82	0,5	83,1
280	2,5	»	»	»	21.2	12,18	0,7	73,7
300	3,3	68	32	»	24,8	1 ·,52	1,1	69,5
320	3,9	»	»	»	27,4	9,66	1.3	64.6
350	5.4	»	»	»	31,0	10,44	1,6	58,3
380	6,1	»	»	»	32.3	10,50	2.1	55,4
400	7 1	42	42	16	33 0	9 90	2,9	52,2
450	8,6	»	»	»	34,1	8,94	4,1	48,0
500	10,2	18	22	60	35,4	10,68	5,0	44,2
560	12,0	»	»	»	38,1	5,04	6,3	38,4



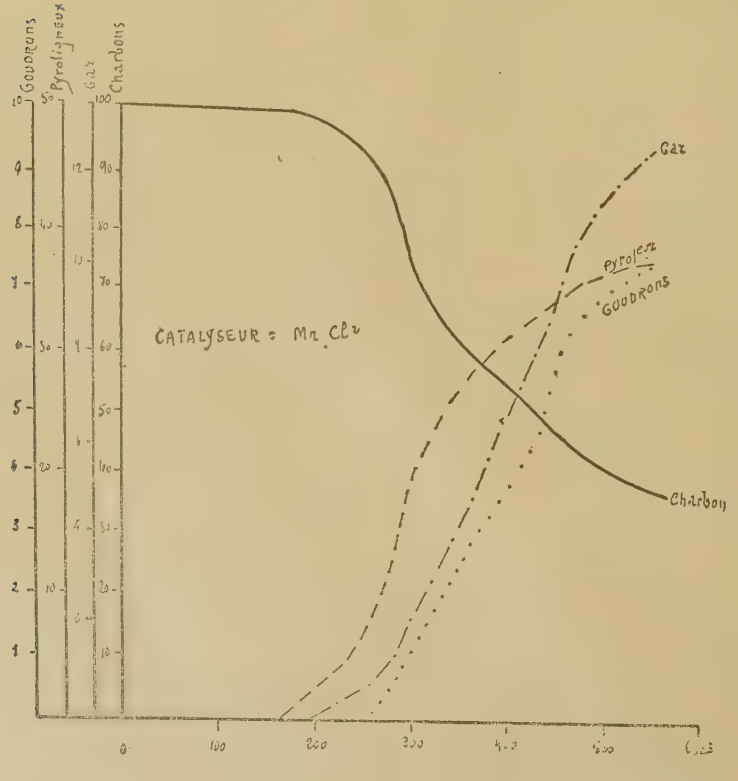
3° *Chlorure de magnésium*

Températures	Rendements en Gaz	Composition des gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrès	%				%	%	%	%
140	0,2	»	»	»	0 6	»	»	98,8
180	0,4	»	»	»	4,5	8.76	»	94,7
200	0,6	70	30	»	9,0	11,46	»	89.9
250	1,1	»	»	»	13,0	11.40	»	85,1
280	1,4	»	»	»	15,5	9,00	»	82.1
300	1.8	»	»	»	21,4	9.18	»	75,6
350	2 2	30	38	32	26,3	9,96	0,2	69,9
380	4,3	»	»	»	29,7	9,96	1,2	62,8
400	6,3	»	»	»	32,8	6,90	2,9	55.5
450	7,8	20	26	54	35,0	7,62	4,5	50,0
500	9,6	»	»	»	36,2	3,48	5,4	45,9
560	11,4	»	»	»	37,0	4 50	6,3	42,2



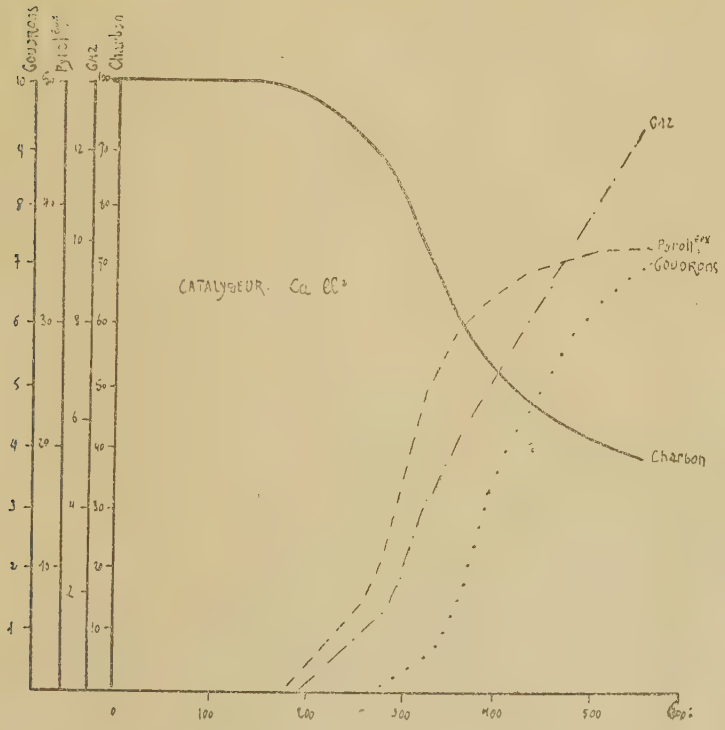
4° Chlorure de manganèse

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH °/₀	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degres	°/₀				°/₀	°/₀	°/₀	°/₀
180	»	»	»	»	0,4	»	»	99,6
200	»	»	»	»	1,6	2 88	»	98.4
220	0,3	70	30	»	4,3	9,48	»	96,2
260	0,6	»	»	»	9,0	15,84	0,2	89.6
280	1 3	»	»	»	13,4	15,12	0 4	84,0
300	2,4	»	»	»	20,2	12 00	1,6	74,1
340	3,8	52	36	12	24.7	9,90	2 4	66,4
380	5 8	»	»	»	29,8	10 80	3,8	56.9
420	7,5	»	»	»	31,7	9,00	4,5	51,7
460	10,0	»	»	»	33,3	4 92	6 1	44 7
500	11,2	16	24	60	35,0	3,60	6,8	40 6
550	12,1	»	»	»	36,6	3,00	7 2	38,1



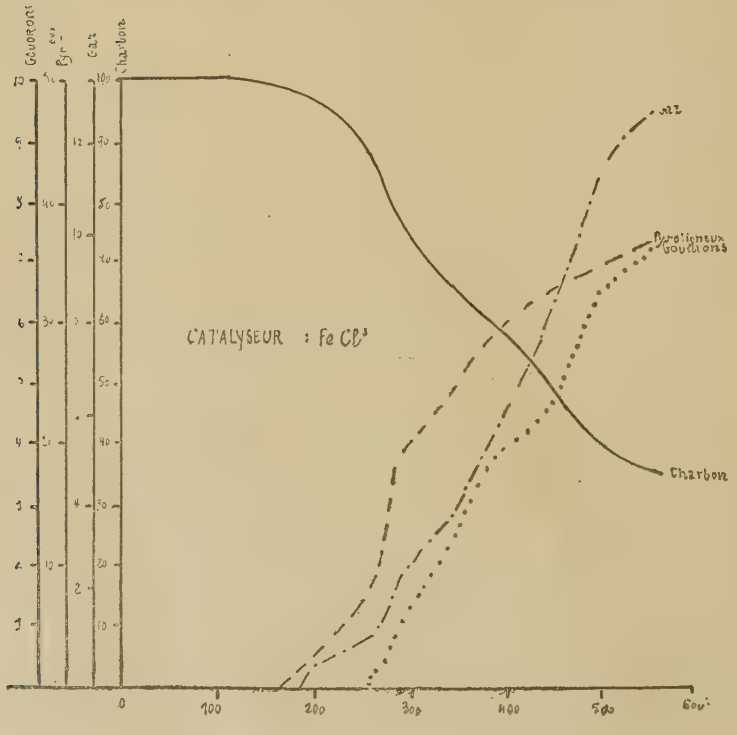
5° *Chlorure de calcium*

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH	Rendements en goudrons	Rendements en charbons
		CH^2	CO	H et hydrocarbur.				
degres	%				%	%	%	%
180	»	»	»	»	1,1	»	»	98.9
200	0.2	70	30	»	2.2	5.52	»	97,5
240	0,5	»	»	»	6 76	11,28	»	92,5
260	0,8	»	»	»	9,9	14.10	»	88,7
280	1,26	»	»	»	12 8	15,30	»	85,0
300	2,5	»	»	»	18,2	13.08	0 23	77,0
340	4,32	»	»	»	26,0	10.32	0,68	65,2
360	5,4	»	»	»	29,4	9,78	1,8	59,5
400	7,1	40	38	32	33 2	8,40	3 6	51,5
450	9,0	»	»	»	35,1	6,18	5,1	45,4
500	10,3	18	24	58	36,1	3,90	6,1	41,7
550	12.2	»	»	»	36 8	2,40	6 9	38,4



6° *Chlorure de fer*

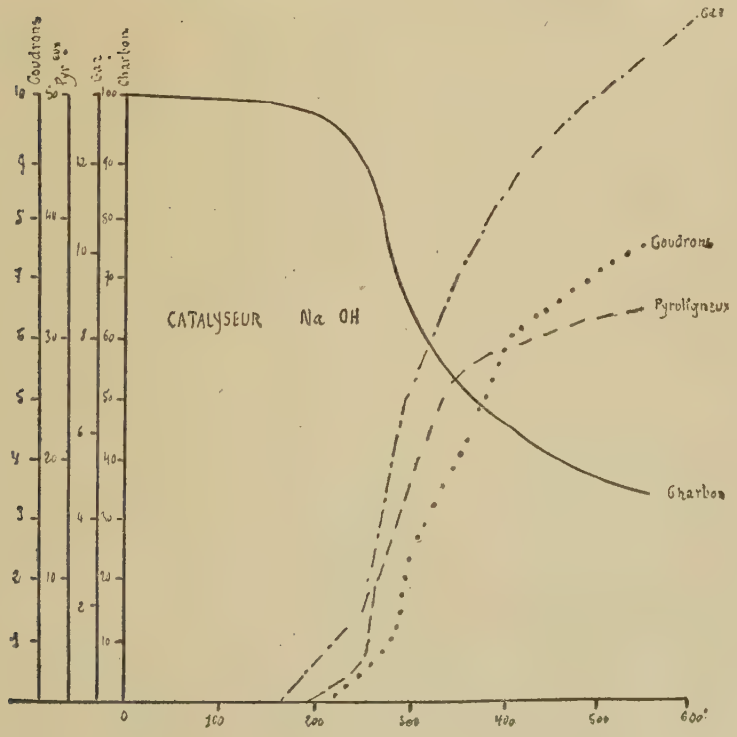
Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CO^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et carb d'H				
degrès	%				%	%	%	%
180	—				0,4	4,32		99,6
200	0,3	70	30	0	1,2	8.89		98.3
240	0,6				5,1	12,48		93,8
280	1,3				12,0	11 40	0 4	85 4
300	2,5				19.1	10,62	1,1	75,7
350	3,7	52	36	12	25,2	11,82	2,4	65,9
400	5 9				29,1	7,74	4,0	60,9
450	8,0				32,0	12,24	4,6	51.0
500	11,2	16	22	62	35 3	6 30	6 7	42 0
550	12 2				36,6	3,60	7,3	37,9



c) Alcalis

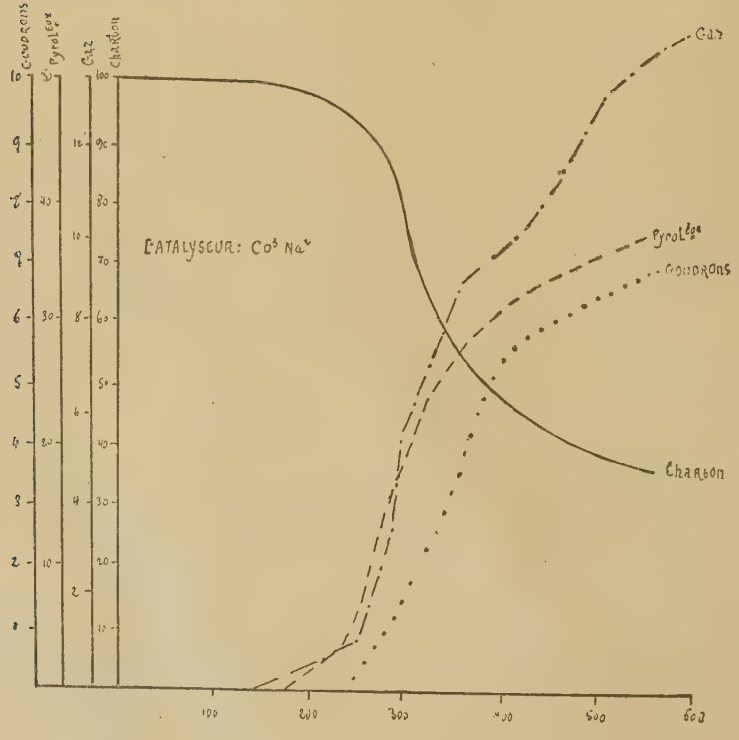
1 *Soude*

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
260	2,0	50	40	10	3,5	»	»	93.3
300	6 4	52	38	10	18,1	»	2,0	69.7
360	10 4	»	»	»	28 6	»	4 66	49 6
400	11,4	52	6	42	29 5	»	5 8	46 2
480	13 4	»	»	»	31 5	»	6,7	40.7
530	14,6	28	0	72	»	»	»	»
560	15,8	»	»	»	32,1	»	7,6	36,8



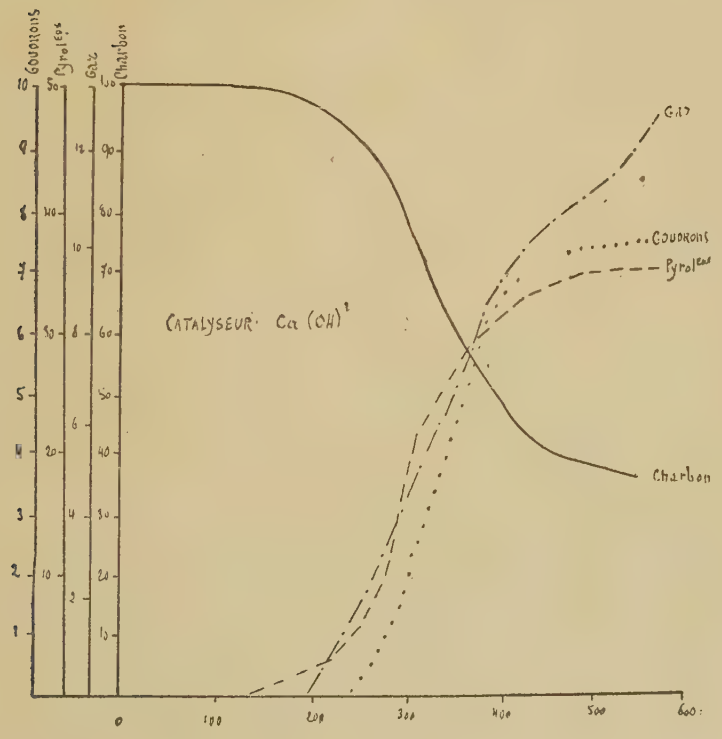
2° *Carbonate de soude*

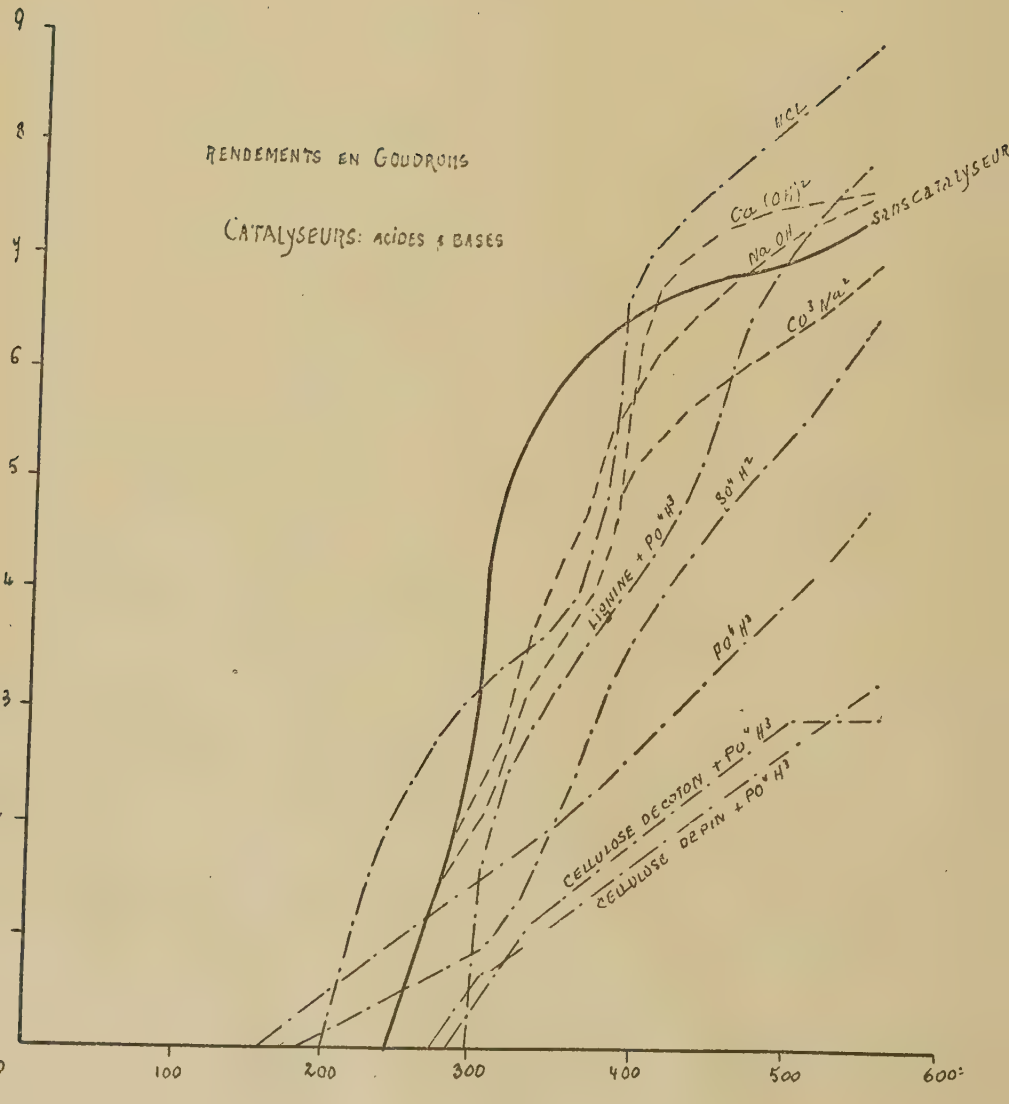
Températures	Rendements en Gaz	Composition des gaz			Rendements en pyrogneux	Acidité en CO^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrès	%				%	%	%	%
150	0,2	»	»	»	0,7	4,32	»	99,0
200	0,3	»	»	»	2,2	9,12	»	97,3
250	1 1	65	35	»	6,1	13,32	0,2	91,6
300	5 7	»	»	»	22,1	12,78	1,8	67,3
350	8,1	55	38	7	29 4	7,92	3,6	53,9
400	9,7	»	»	»	32 5	5,40	5,2	46,5
450	10 5	»	»	»	34 2	2,31	5,9	43,3
500	12 4	20	16	64	35,7	0,96	6,3	39,7
550	14 0	»	»	»	36 3	0,36	6,8	37,7

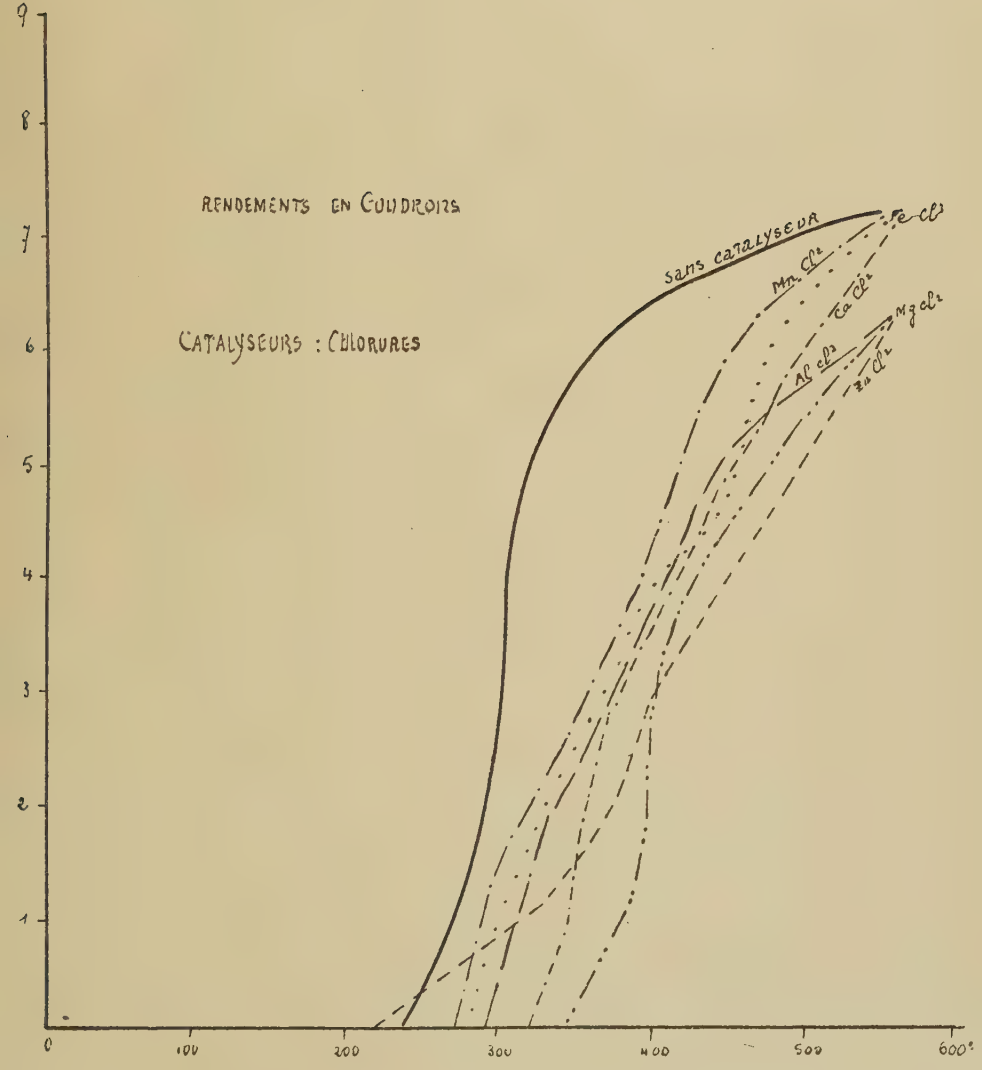


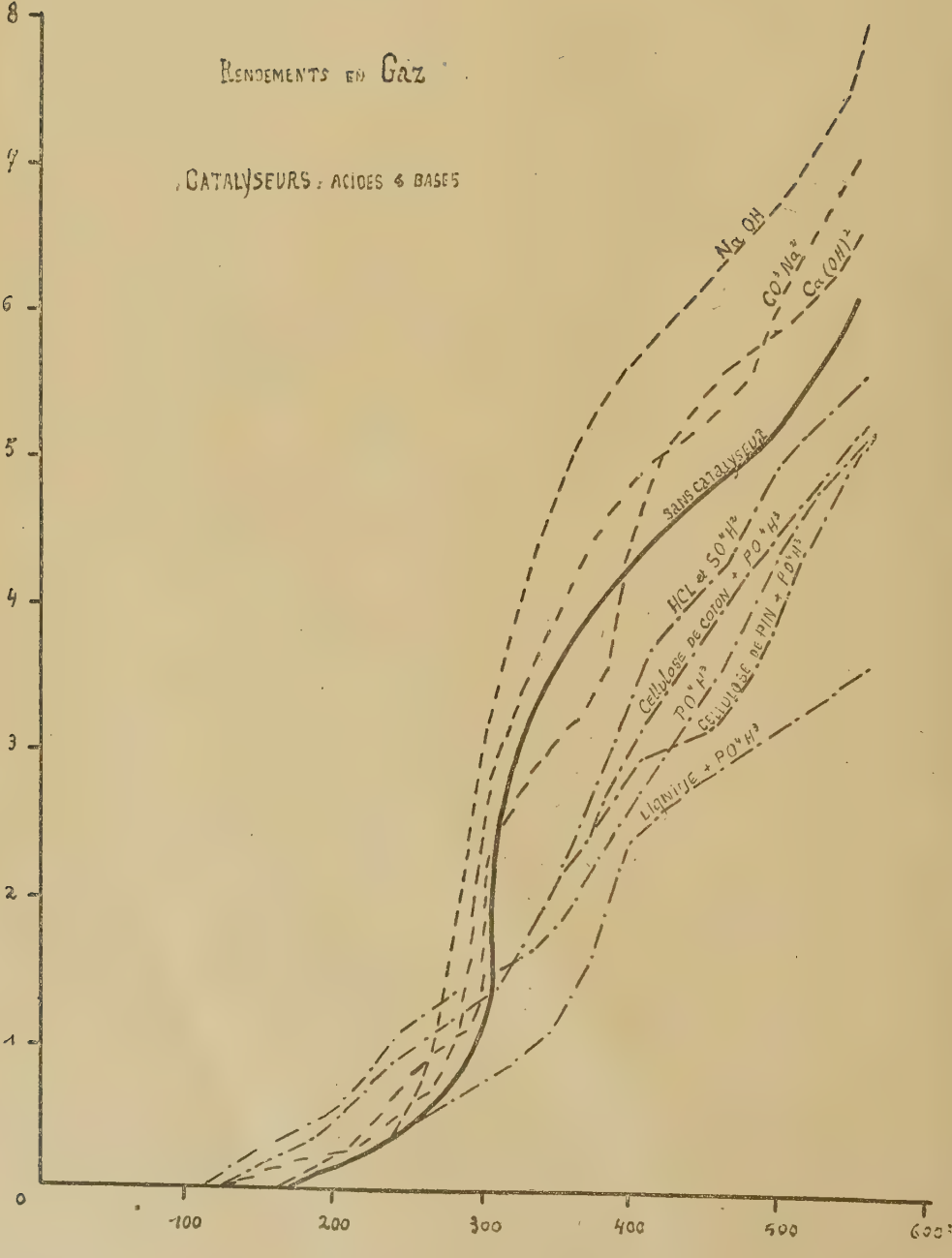
3° *Chaux*

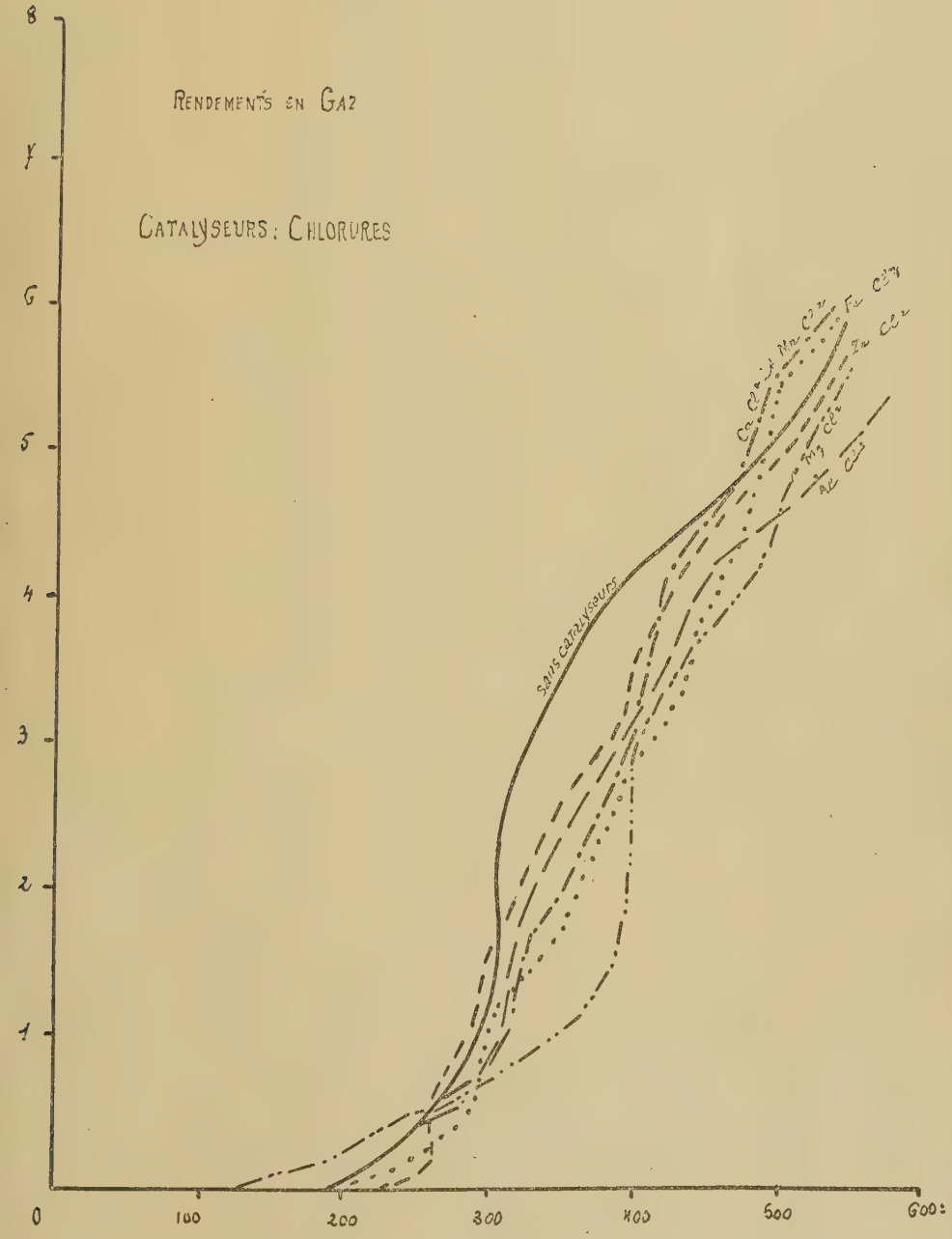
Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
160	0 2	»	»	»	0,2	»	»	99,3
200	0,7	75	25	»	2,2	4,80	»	96,5
240	1,0	»	»	»	5,16	9,12	»	92,9
260	1.9	»	»	»	9,2	11,52	0,2	87,2
280	2,7	»	»	»	13,0	11,58	0,4	82,3
300	4,2	»	»	»	18,6	10 02	1,5	72,5
340	6,1	56	28	16	24.9	9 60	3,36	61,0
380	7,74	»	»	»	29,1	8.46	4,9	52,7
400	9,4	»	»	»	33,2	6 90	6,5	44,3
440	10,5	»	»	»	34,7	6 90	7,0	40,7
500	11,7	18	16	66	35,4	2,40	7,6	38,3
550	12,8	»	»	»	35,4	»	7,6	37,2

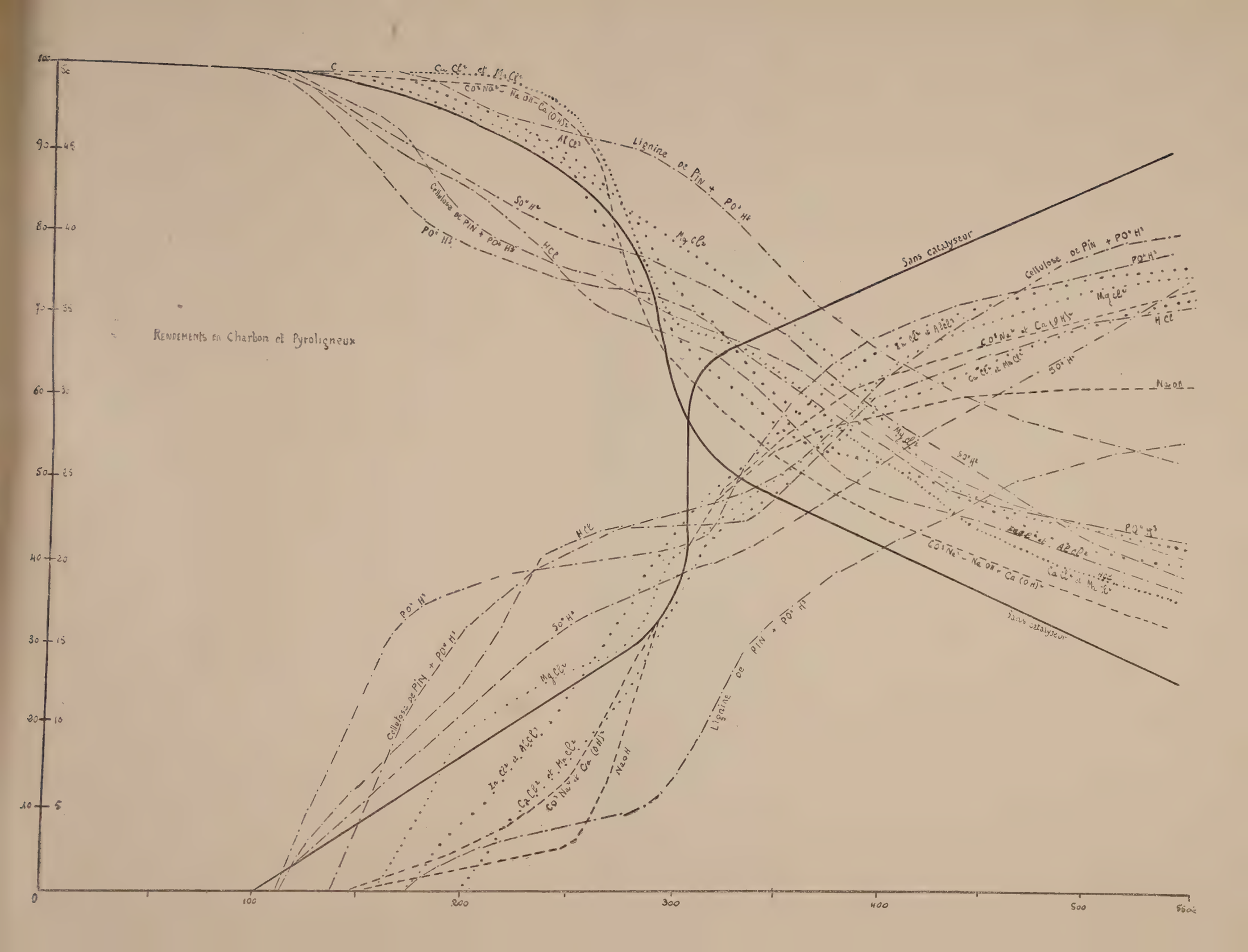



RENDEMENTS EN GOUDRONS
CATALYSEURS: ACIDES & BASES
9
8
7
6
5
4
3
100
200
300
400
500
600
HCl
Ca(OH)2
Na OH
SANS CATALYSEUR
CO3 Na2
SO4 H2
LIGNINE + PO4 H3
PO4 H3
CELLULOSE DE COTON + PO4 H3
CELLULOSE DE PIN + PO4 H3


RENDEMENTS EN COULOMBS
CATALYSEURS : CHLORURES
sans catalyseur
Fe Cl²
Mn Cl²
Ca Cl²
Al Cl³
Mg Cl²
Zn Cl²
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
500
600°


Rendements en Gaz
Catalyseurs : acides & bases
8
7
6
5
4
3
2
1
0
100
200
300
400
500
600°
Na OH
CO³Na²
Ca(OH)²
sans catalyseur
HCl & SO⁴H²
Cellulose de coton + PO⁴H³
PO⁴H³
Cellulose de pin + PO⁴H³
Lignine + PO⁴H³


RENDEMENTS EN GAZ
CATALYSEURS : CHLORURES
SANS CATALYSEURS
0
100
200
300
400
500
600


Rendements en Charbon et Pyroligneux
Sans catalyseur
Lignine de PIN + PO⁴H³
Cellulose de PIN + PO⁴H³
PO⁴H³
HCl
SO⁴H²
NaOH
MgCl²
ZnCl² et AlCl³
CO³Na² et Ca(OH)²
CaCl² et MnCl²
AlCl³
Sans catalyseur
0
100
200
300
400
500
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

INTERPRETATION DES RESULTATS

Notons tout d'abord que, dans les tableaux précédents, les rendements en gaz sont exprimés en *litres pour* 100 *grammes de bois sec* et les rendements en *jus pyroligneux, goudron et charbon,* en poids, pour 100*grs de bois sec.*

Pour faciliter l'examen de nos résultats, nous avons tracé, au-dessous de chaque tableau, les courbes des divers rendements en fonction de la température de distillation. Nous avons également reproduit les courbes à grande échelle et sur la même feuille, afin de pouvoir comparer plus aisément les différences apportées par les catalyseurs dans l'allure de la distillation de bois de pin.

Considérons, en premier lieu, la distillation du bois de pin effectuée sans catalyseur. Nous observons que, *jusqu'à* 275°, la décomposition du bois est faible; il se dégage surtout de l'eau, mais peu de gaz et de jus pyroligneux. *Vers* 300°, au contraire, nous voyons se déclancher rapidement une violente décomposition du bois qui est nettement en évidence sur la courbe. Cette décomposition est accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur, car la température intérieure de la cornue s'élève à ce moment au-dessus de celle marquée par le pyromètre extérieur. Si, à ce moment, le chauffage de la cornue n'a pas été conduit prudemment, c'est-à-dire si la température extérieure de la cornue est un peu en avance sur la température intérieure, le dégagement gazeux devient assez violent pour briser l'appareillage en verre, qui est placé à la suite de la cornue. Les gaz qui, jusqu'à 275°, étaient sensiblement un mélange de 75 % de CO^2 et 25% de CO,

passent à une composition de 60 % de CO^2 et 40 % de CO, et ont, par conséquent, un pouvoir calorifique élevé.

Au-delà de 350°, la distillation se calme et se poursuit régulièrement jusque vers 550°. Remarquons que les goudrons sont presque uniquement produits pendant la décomposition exothermique, de même que l'acide acétique contenu dans le jus pyroligneux. Remarquons également que les carbures d'hydrogène n'apparaissent dans les gaz qu'au delà de 350°.

Examinons maintenant l'action des divers catalyseurs. Nous pouvons, de prime abord, d'après l'allure de leur courbe, les classer en trois groupes :

1) les acides,
2) les bases,
3) les sels.

Nous voyons en effet, immédiatement, que les premiers sont d'un côté de la courbe témoin, donnée par le bois de pin sans catalyseur, alors que les seconds sont de l'autre côté, et les derniers sensiblement intermédiaires avec les précédents.

Les *acides* ont une action particulièrement nette sur la distillation. Jusqu'à 200-250°, la distillation lente pour le bois de pin sans catalyseur est graduellement accélérée par les catalyseurs acides.

Il paraît y avoir là une discontinuité dans la distillation. On note également une discontinuité vers 350°. Ce phénomène est particulièrement net avec l'acide phosphorique.

Les *alcalis*, au contraire, ralentissent la distillation au début, et suivent ensuite à peu près le cours normal de la distillation.

Les *sels* (chlorures) retardent légèrement la dis-

tillation au début, puis étalent la courbe de distillation.

On n'observe plus à 300° le fort dégagement de produits gazeux et liquides qui se produit dans la distillation sans catalyseur. La distillation est beaucoup plus régulière. Enfin, dans tous les cas, on observe des variations très notables des rendements en fin de distillation. Nous étudierons ces variations dans le chapitre suivant.

Le phénomène le plus intéressant dans cette étude nous paraît être la discontinuité existant vers 200-250° dans la distillation avec les *acides* et particulièrement avec l'*acide phosphorique.*

En effet, les avantages du bois *distillé à* 275° en vue de l'emploi dans les gazogènes, avantages exposés par M. G. Dupont (1) dans son étude sur la gazéification du charbon de bois, seront ici encore accrus, puisqu'il suffit de distiller le bois vers 200° au lieu de 275°, d'où économie notable de calories.

Il nous a paru intéressant d'approfondir le mécanisme de cette action des catalyseurs acides sur la distillation du bois. Il paraît vraisemblable d'admettre que *les deux discontinuités observées sont dues à la décomposition successive de deux constituants principaux du bois : la cellulose et la lignine.*

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons soumis à la distillation une *cellulose de coton* (coton hydrophile) *une cellulose de pin* (pâte à la soude) et une *lignine de pin* (lignine à la soude), toutes traitées par une solution d'*acide phosphorique à* 1 %. Nous avons choisi l'acide phosphorique comme catalyseur, car c'est lui, qui nous a donné les discontinuités les plus nettes.

(1) Loc. cit.

Préparation de la cellulose et de la lignine à partir du bois de pin.

Nous avons préparé les quantités de cellulose et de lignine nécessaires pour la distillation par le *procédé dit à la soude.*

Ce procédé consiste à faire combiner la soude caustique avec tous les produits acides qui constituent la partie non fibreuse du bois. La réaction est terminée quand toutes ces matières acides sont neutralisées par la soude; il reste une partie insoluble qui est la cellulose plus ou moins pure, tandis que tous les autres constituants sont dissous par la soude.

Pour la fabrication, nous nous sommes servis d'un autoclave en acier d'une capacité utile de 15 litres et pouvant renfermer 2,5 kgs de bois réduit en copeaux de 2×3 cm environ. La charge de bois est cuite pendant 10 heures en moyenne, à une pression de 6 à 8 kgs, dans une solution de soude caustique (30 % alcali par rapport au bois sec, à une dilution de 60 grs par litre). La montée en pression dure une heure et demie. On chauffe l'appareil à feu nu. Un robinet, placé à la partie supérieure, permet de faire échapper la vapeur dans un réfrigérant, et d'entraîner l'essence de pin. Après la cuisson, on homogénise la pâte encore chaude par broyage. Le lavage et l'égouttage, pour enlever la soude, se font dans une petite pile de 5-6 litres de capacité. Si la pâte obtenue contient encore de la soude, on traite par l'acide acétique, il se forme un acétate de soude qui est très soluble dans l'eau; on enlève ainsi toute la soude en excès et on obtient la pâte à la soude,

qui est une cellulose impure à petits faisceaux de fibres.

La liqueur noire provenant de l'essorage de la pâte contient la lignine et les autres constituants dissous. Pour régénérer la lignine, on la précipite dans la liqueur noire par HCl en excès; mais, en même temps, précipite la résine (2 % environ, dans le bois que nous avons employé). On la dissout dans l'alcool et on filtre sur un Buchner, sous le vide. Le résidu brun est la lignine.

La *cellulose* et la *lignine* ainsi obtenues sont traitées par l'*acide phosphorique* à 1 % et séchées dans le vide à 100° avant d'être soumises à la distillation.

Voici les résultats obtenus :

172 grs de *cellulose de coton* traitée par PO^4H^3 à 1 % donnent à la distillation :

Gaz	17,4 litres.
Pyroligneux ...	70 cm³.
Goudron	5 cm³.
Charbon	69 grs.

182 grs de *cellulose de pin* traitée par PO^4H^3 à 1 % donnent à la distillation :

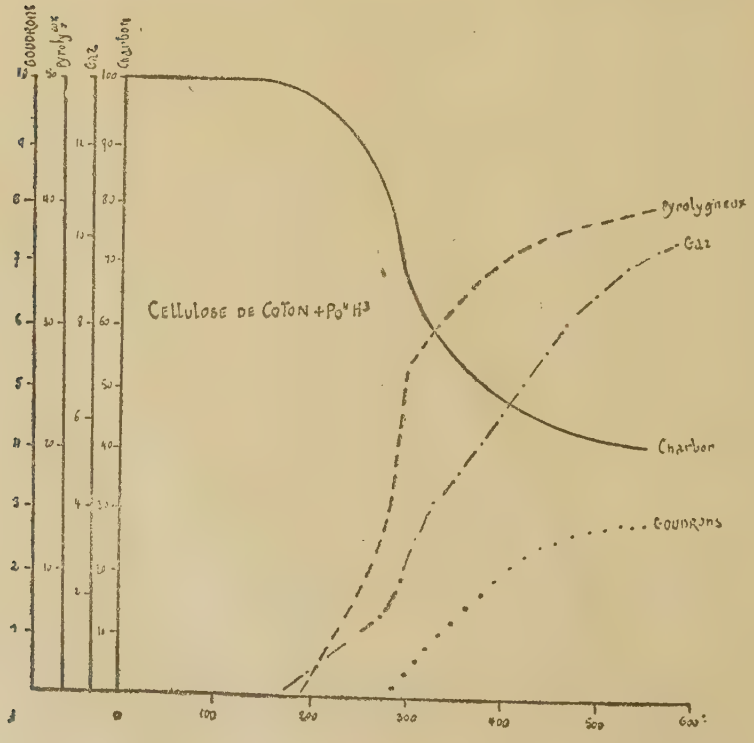
Gas	18,6 litres.
Pyroligneux ...	73 cm³.
Goudron	6 cm³.
Charbon	76 cm³.

322 grs de *lignine de pin,* traitée par PO^4H^3 à 1 % donnent à la distillation :

Gaz	23,2 litres.
Pyroligneux ...	90 cm³.
Goudron	25 cm³.
Charbon	173 grs.

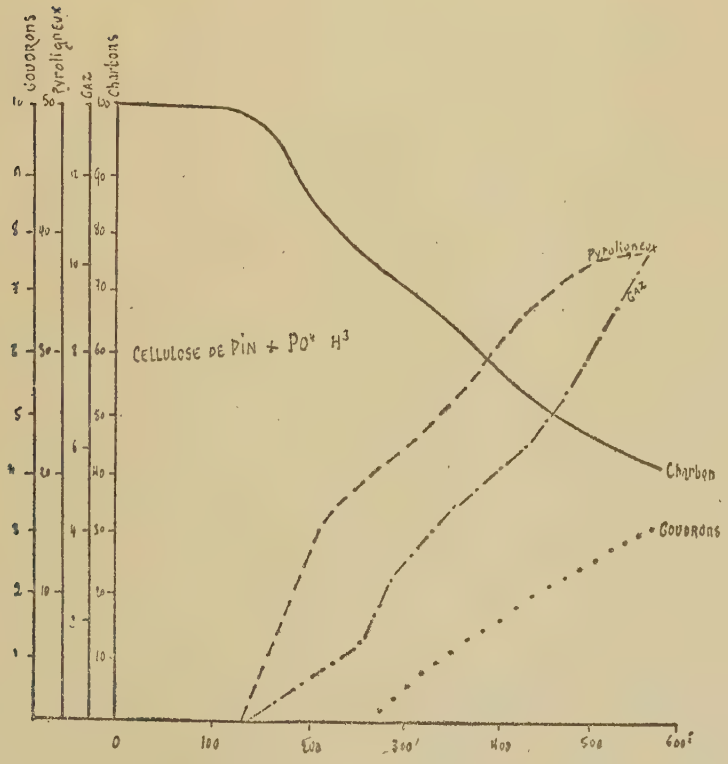
Distillation de Cellulose de coton traitée par le catalyseur PO^4H^3

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyrojigneux	Acidité en CH^3COOH %	Rendements en Goudrons %	Rendements en charbons
		co^2	co	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
160	0,1	»	»	»	»	»	»	99,8
200	0,6	»	»	»	2,9	2,30	»	96,0
240	1,1	66	34	0	8,7	3,70	»	89,5
280	2,0	»	»	»	18,6	4,50	»	78,0
300	3,3	»	»	»	27,9	5,00	0,5	66,7
340	4,5	»	»	»	33,7	6,70	1,1	57,4
380	6,1	44	44	12	37,2	3,20	1,7	50,9
440	7,8	»	»	»	39,5	2,10	2,3	45,4
500	9,2	30	24	46	40,7	2,50	2,9	42,4
550	10,1	»	»	»	40,7	3,00	2,9	41,5



Distillation de Cellulose de pin traitée par le catalyseur PO^4H^3

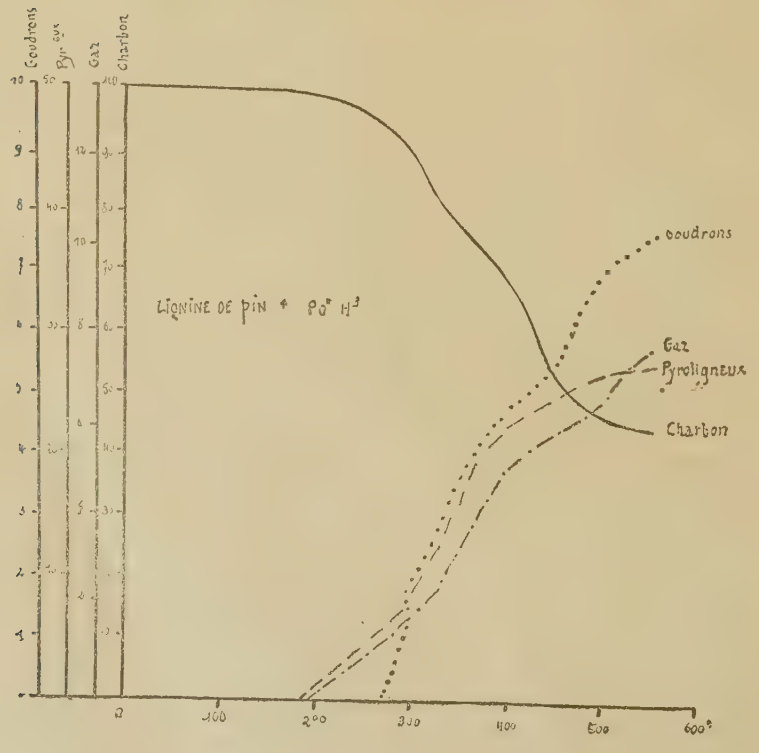
Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CO^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
160	0,4	»	»	»	6,0	2,30	»	93'5
200	1,1	»	»	»	16,0	3,90	»	82,1
250	1,7	»	»	»	20,8	4,50	»	76,3
300	3,8	66	34	0	23,0	5,10	0,6	70,0
350	4,4	»	»	»	25,2	6,50	1,2	67,3
400	5,8	50	38	12	31,5	3,20	1,7	57,5
450	6,5	»	»	»	36,2	2,10	2,2	51,5
500	8,2	42	30	28	38,4	2,50	2,7	46,4
550	10,2	»	»	»	40,1	3,00	3,2	41,8



Distillation de lignine de pin traitée par le catalyseur

PO^4H^3

Températures	Rendements en Gaz	Composition des Gaz			Rendements en pyroligneux	Acidité en CH^3COOH	Rendements en Goudrons	Rendements en charbons
		CO^2	CO	H et hydrocarbur.				
degrés	%				%	%	%	%
200	0,71	68	32	0	2,1	5,10	»	96,6
250	1,0	»	»	»	4,0	4,50	»	94,3
300	1,6	54	40	6	7,1	4,20	1,5	88,7
340	2,2	»	»	»	15,2	4,02	3,1	78,1
400	5,0	30	34	36	22,0	3,60	4,3	66,0
450	15,8	»	»	«	24,2	3,00	5,2	62,4
500	6,4	18	26	56	27,2	3,00	7,1	56,7
550	7,3	»	»	«	28	1,80	7,7	54,4



La comparaison de ces résultats nous conduit aux constatations suivantes :

L'action du catalyseur PO^4H^3 sur la distillation de la cellulose de coton n'est pas la même que sur la distillation de la cellulose de pin.

La phase de décomposition de la cellulose de pin semble être avancée par le catalyseur; on observe un grand dégagement en produits gazeux et liquides à partir de 180°, la décomposition exothermique s'effectue déjà à 200°. Cette phase est très nette. Pour la lignine de pin, on observe aussi la phase de décomposition exothermique, mais cette phase a lieu à une température plus élevée, vers 350°. Ces faits nous expliquent parfaitement la double discontinuité de la courbe dans le cas de bois de pin traité par PO^4H^3 à 200°, il y a destruction de la cellulose et à 350°, destruction de la lignine.

Au point de vue quantitatif, la lignine donne un rendement en charbon nettement plus élevé que celui de la cellulose et un rendement en pyroligneux et en gaz moins fort. La nature des gaz produits à diverses températures est sensiblement la même.

CHAPITRE II

ETUDE DES RENDEMENTS EN FIN DE DISTILLATION ET DES PRODUITS OBTENUS

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le phénomène de la distillation au point de vue allure de la courbe des rendements, influence des divers catalyseurs sur cette allure, sans prendre en considération l'action des catalyseurs sur les produits obtenus.

Nous divisons le deuxième chapitre en deux parties :

I. — *Etude des rendements en fin de distillation.*

II. — *Etude des produits de la distillation.*

I. — Etude des rendements en fin de distillation.

Dans ce paragraphe, nous nous somems proposés de compléter les résultats obtenus par les divers auteurs et, en particulier, par MM. Dupont et Lascaud. Nous avons rassemblé nos résultats dans le tableau suivant :

Variation des rendements en charbon, jus pyroligneux, goudron et gaz, en fonction du catalyseur, par rapport à la distillation sans catalyseur.

Rendements par rapport à 100 *parties de bois sec.*

Catalyseur		Charbons en poids	Jus pyroligneux en poids	Goudrons en poids	Gaz en poids
	PO^4H^3	+ 15 4 %	— 6 3 %	— 2,7 %	— 5 %
a) Acides	SO^4H^2	+ 11,7 %	— 7 5 %	— 1 %	— 1,7 %
	H Cl	+ 11.5 %	— 9 %	+ 1,4 %	— 3 %
	$AlCl^3$	+ 13	— 8,2	— 1,1	— 3,1
	$ZnCl^2$	+ 11	— 7,2	— 1,1	— 1,4
	$MnCl^2$	+ 10,6	— 8,7	— 0,2	— 0,4
b) Chlorures	$MgCl^2$	+ 15	— 8,3	— 1,1	— 4
	$CaCl^2$	+ 11	— 8,5	— 0,5	— 0,5
	$FeCl^3$	+ 10,4	— 8,7	— 0,1	— 0 5
	NaOH	+ 9,3	— 13,2	+ 0,2	+ 4,2
c) Bases	CO^3Na^2	+ 10,2	— 9	— 0,6	— 0,1
	$Ca(OH)^2$	+ 9,7	— 9.9	+ 0,2	+ 0,9

Remarque. — La somme des variations de rendements atteint au maximum 1 pour 100; cet écart peut être attribué à la quantité de catalyseur fixé par le charbon.

Pyroligneux et goudrons.

On voit, dans le tableau précédent, une diminution des rendements en pyroligneux, de 8 à 9 %, et dans une faible mesure, une diminution des rendements en goudron. Il semble que l'augmentation des rendements en charbon se fait surtout au détriment des rendements en pyroligneux, et, pour une faible part, au détriment des goudrons qui diminuent de 1 % environ.

Gaz.

Les rendements en gaz, bien plus élevés avec les alcalis (sauf pour CO^3Na^3) sont au contraire plus faibles avec les chlorures, et surtout avec les acides. Cependant, leur composition aux diverses températures, ne semble pas sensiblement modifiée.

Charbons.

Il y a, avec tous les catalyseurs, une augmentation considérable des rendements en charbon, en fin de distillation. Les rendements, calculés par différence, ont été vérifiés par pesée du charbon restant après la distillation. Cette augmentation ne peut pas s'expliquer par la quantité de catalyseurs contenue dans le charbon (1 % environ). Nous expliquons cette augmentation de la façon suivante :

Prenons, par exemple, le cas de l'acide phosphorique.

Nous avons, d'une part, une augmentation de 15 % en charbon par rapport à la distillation sans catalyseur, d'autre part, une diminution de 6,3 % du jus pyroligneux, de 2,7 % de goudron, et de 5 % de gaz.

La diminution de 6,3 du jus pyroligneux provient d'une diminution de goudron soluble (3 %) et nous avons observé qu'une partie de l'eau de constitution (2-3 %) est absorbée par le charbon.

Cette absorption est mise en évidence par la quantité d'oxygène, supérieure à celle du charbon sans catalyseur, que l'on trouve en analysant le charbon.

II. — Etude des produits de la distillation.

A) Analyse des gaz.
B) Analyse du jus pyroligneux.
C) Analyse de charbons.

A) Etude des produits gazeux.

A différentes périodes de la distillation, espacées d'environ 100°, nous avons étudié la composition des gaz dégagés. L'analyse était faite à l'*appareil d'Orsat* (CO^2, *CO*, *O*) puis complétée pour l'hydrogène par la méthode qui consiste à brûler ces gaz contenus dans le résidu de l'Orsat dans un tube capillaire à 300°, avec de l'air sur un fil de palladium. Une très petite quantité de carbures d'hydrogène est également brûlée. On la détermine d'après la quantité de CO^2 formée par la combustion. Le résidu gazeux obtenu après combustion de l'hydrogène, et analysé à l'eudiomètre, a toujours été trouvé composé de carbures d'hydrogène que nous n'avons pas dosés séparément.

Comparaison entre les gaz dégagés par le bois seul et par le bois traité par un catalyseur.

Nous considérons seulement le cas du *chlorure d'aluminium*, car tous les catalyseurs ont sensiblement la même action sur les gaz de la distillation. Voici d'abord la composition moyenne des gaz *avec catalyseurs* ($Al\,Cl^3$) et *sans catalyseur :*

Gaz	Sans catalyseur	Avec catalyseur ($AlCl^3$)
CO^2	45 4	37,5
CO	27,1	24,8
H et Carb. d'H.	27.5	37,5

L'action du catalyseur augmente considérablement la proportion en hydrogène et carbures d'hydrogène, tandis que la proportion de CO^2 est fortement abaissée et que la proportion de CO diminue légèrement.

On voit donc qu'il y a des différences assez considérables dans la composition moyenne et certainement que les gaz obtenus avec certains catalyseurs auront un pouvoir calorifique bien supérieur à celui des gaz obtenus sans catalyseur. Dans le cas de la distillation sans catalyseur, les gaz ne se dégagent pas d'une façon régulièrement proportionnelle à cette composition.

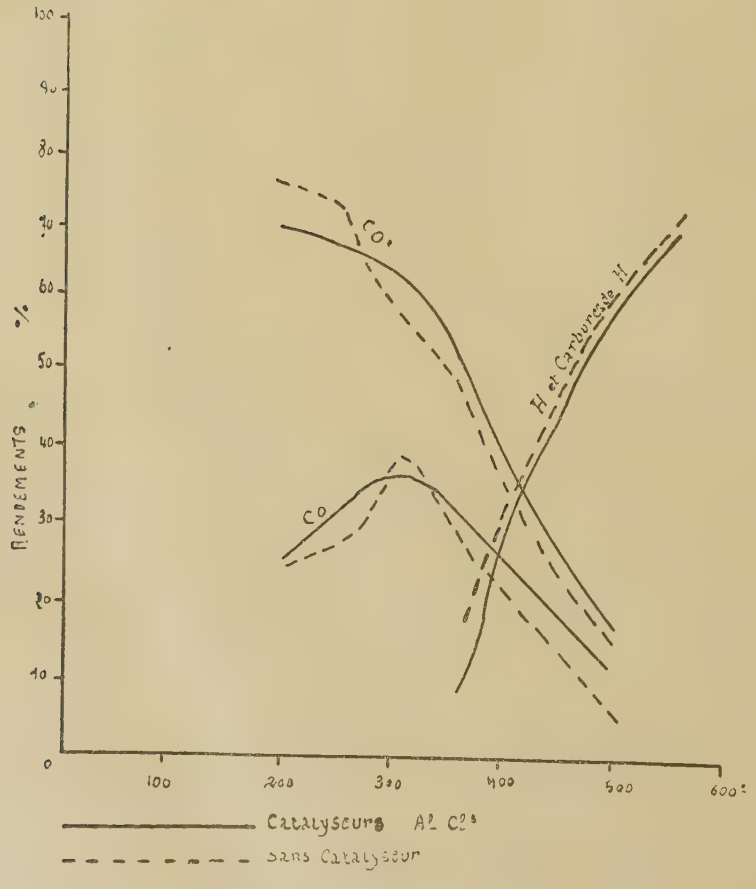
Au début, il se dégage un mélange de 75 pour 100 de CO^2 et 25 % de CO mélangés à l'air occlu dans le bois. Ces gaz n'ont pas de tendance à s'enflammer. Vers 300°, commence le dégagement d'un très vif courant gazeux. Il ne contient encore pratiquement que CO^2 et CO dans les proportions de 60 et 40. A partir de 350°, la proportion de CO^2 et CO décroît, l'hydrogène et les carbures d'H font leur apparition, leur proportion croît progressivement, les gaz de cette période s'enflamment facilement par suite de leur richesse en hydrocarbures. Les hydrocarbures constituent la majeure partie du gaz dégagé au delà de 450°. Le dégagement devient moins abondant sans que toutefois leur inflammabilité diminue.

Dans le cas de la distillation avec catalyseur, il se produit, lors de la distillation des gaz, dont les compositions sont assez différentes de celles trouvées dans le cas du bois seul, mais qui sont à peu près identiques pour les divers catalyseurs.

Au début de la distillation, le gaz contient moins

de CO^2, 70 % au lieu de 75 %, et un peu plus de CO (30 % au lieu de 25 %). Au-dessous de 300°, les gaz ne contiennent que CO^2 et CO; l'hydrogène et les carbures d'hydrogène n'apparaissent qu'au-dessus de cette température, et leur proportion est d'autant plus forte que la distillation est plus avancée.

La proportion de CO^2 décroît constamment dans le gaz et devient très réduite à la fin de l'opération. La proportion de CO croît d'abord, passe par un maximum vers 300° et voisin d'une teneur de 40 %; puis décroît ensuite.



Comme dans le cas de la distillation sans catalyseur, c'est au moment de la réaction exothermique que les gaz abondent; leur production est maximum pendant cette période et donne parfois lieu à une véritable poussée. Remarquons en passant que la distillation, avec $ZnCl^2$ surtout, demande à être menée avec une extrême lenteur, sans quoi elle prend entre 250 et 400° une allure explosive à cause d'un formidable dégagement de gaz. Nous avons (page 78) tracé les *courbes de la composition des gaz avec et sans catalyseur*. Elles montreront, d'une façon plus claire, les particularités qui caractérisent les deux distillations au point de vue gaz.

B) **Etude des jus pyroligneux.**

Le deuxième produit de la distillation sèche du bois est un distillat liquide de couleur brune, d'odeur et de saveur caractéristiques, appelé « jus pyroligneux ».

On l'obtient dans la distillation, mélangé avec le goudron dont on le sépare par simple décantation. L'eau est le principal constituant de l'acide pyroligneux; elle provient en partie de l'eau originellement contenue dans le bois, mais surtout de la décomposition chimique de la masse ligneuse qui est produite par la distillation sèche. La teneur en eau de l'acide pyroligneux varie entre 80-85 %. Les autres constituants essentiels du jus pyroligneux sont: l'acide acétique et ses homologues et ce qu'on appelle le méthylène qui est un mélange d'alcool méthylique, d'acétone, d'aldéhydes, d'acétate de méthyle, etc., et les goudrons solubles.

Analyse de l'acide pyroligneux brut.

Nous avons dosé, dans le jus pyroligneux brut les produits suivants :

a) *Acide acétique et acides homologues.*
b) *Goudron soluble.*
c) *Méthylène.*
d) *Acétone.*
e) *Furfurol.*

a) *Dosage de l'acide acétique.* — Nous avons dosé l'acidité des produits distillés au fur et à mesure de la distillation et nous avons constaté que la production de l'acide passe par un maximum entre 250-300° et retombe assez vite à zéro vers la fin de l'opération.

Mode de dosage. — Ce dosage est très facile à exécuter sur le produit exempt de goudron, au moyen de soude caustique normale, avec la phtaléine de phénol, comme indicateur en comptant que 1 cc de NaOH N = 0 gr. 060 de CH^3 COOH; le virage au rouge est très net dans ce cas, mais il est beaucoup moins avec l'acide brut chargé de goudron et alors il est nécessaire d'employer une forte dilution pour saisir le virage avec certitude. Il faut étendre le jus pyroligneux brut et on titre avec de la soude décinormale :

1 cc NaOH N/10 = 0 gr. 006 de CH^3COOH

Dans ce procédé de titrage direct, de l'acide pyroligneux brut par la soude, on titre naturellement avec l'acide acétique les autres produits à réaction acide (goudron, phénol) de sorte qu'en admettant que 1 cc NaOH N/10 = 0 gr. 006 CH^3COOH on com-

met une erreur qui conduit à des résultats trop élevés.

Pour effectuer donc un bon titrage de l'acide acétique ou de la somme des acides volatiles passant à la distillation, il est nécessaire de distiller l'acide pyroligneux brut complètement, par entraînement à la vapeur d'eau ou d'acide phosphorique, avant de faire le titrage.

Nous avons titré l'acide acétique avant et après l'élimination du goudron soluble et nous avons constaté que la différence, en titrant le jus pyroligneux brut, ne dépasse dans *aucun cas* 1 %.

Voici les pourcentages en CH^3COOH obtenus avec les différents catalyseurs :

Catalyseur	Dosé dans le jus pyroligneux brut		Dosé après élimination du goudron soluble	
	CH^3COOH en grs dans 100 cm^3 de jus pyrolig.	CH^3COOH en gr. par rapport aux 100 gr. de bois anhydr	CH^3COOH en gr. dans 100 cm^3 de jus pyroligneux	CH^3COOH en gr. dans 100 gr. de bois anhydre
	gr.	gr.	gr.	gr.
Sans catalyseur...			6,7	3,02
PO^4H^3.....	11,2	4,3	10,0	3,9
SO^4H^2.....	11,5	4,2	10,2	3,8
HCl	8,5	3,1	7,3	2,6
$AlCl^3$.....	10,8	3,9	10,0	3,7
$ZnCl^2$	9,2	3,5	8,5	3.2
$MnCl^2$.....	10,5	3,8	9,8	3,6
$CaCl^2$,.....	10,0	3,6	9,4	3,4
$FeCl^3$,.....	10,2	3 7	9,6	3,5
NaOH.....	9,8	3,1	7,3	2,4
CO^3Na^2.....	9,4	3,4	7,5	2.6
Ca $(OH)^2$	8,5	3,1	7,0	2,5
Mg Cl^2	9,3	3.4	8,5	3,1

Nous avons aussi dosé l'acidité du jus pyroligneux provenant d'une distillation de cellulose de coton, de cellulose de pin et de lignine de pin, tous trois traités par le catalyseur PO^4H^3.

Catalyseur PO^4H^3	Dosé dans le jus pyroligneux	Dosé après élimination des goudrons solubl.
	CH^3 COOH en gr.	
	gr.	gr.
100 gr. de cellulose de coton...	1,50	1,23
100 gr. de cellulose de pin.....	1.28	0,85
100 gr. de lignine de pin.....	1,04	0,80

La différence entre le dosage avant et après l'élimination du goudron soluble est d'autant plus grande que la quantité de goudron soluble est grande.

Pour les catalyseurs acides et les chlorures, cette différence ne dépasse pas 0,5 % par rapport au bois anhydre.

Pour les catalyseurs basiques, elle est presque double et aussi trouvons-nous la quantité en goudron soluble pour les catalyseurs basiques, double de celle trouvée pour les catalyseurs acides.

Comparaison du rendement en CH^3COOH avec et sans catalyseur.

On ne saurait tirer de ces résultats des conclusions absolues sur l'action des catalyseurs sur le rendement en acide acétique.

On trouve, *sans catalyseur,* 3,02 % d'acide acétique par rapport au bois anhydre, d'où nous pouvons conclure que quelques catalyseurs comme SO^4H^2, PO^4H^3, $AlCl^3$, $MnCl^2$, $CaCL^2$ $FeCl^3$ augmentent légèrement le rendement, tandis que d'autres comme HCl, $ZnCl^2$, $MgCl^2$, CO^3Na^2 et $Ca(OH)^2$ l'abaissement.

Comme catalyseur, le plus actif au point de vue

rendement en acide acétique est SO^4H^2 qui l'augmente de 1 %.

b) *Dosage du goudron soluble dans le jus pyroligneux.* — Nous avons dosé le goudron soluble dans le jus pyroligneux afin de pouvoir titrer plus exactement l'acide acétique dans le pyroligneux et pour voir si les catalyseurs abaissent la proportion en goudron soluble de la même façon qu'ils abaissent en général le rendement en goudrons.

Nous avons adopté pour doser le goudron soluble la méthode suivante : On place 50 cm^3 de l'acide pyroligneux brut dans un ballon de pyrex relié à un réfrigérant de Liebig, et on place ce ballon dans un bain d'huile muni d'un thermomètre.

On distille sans dépasser 140° et on recueille le liquide dans un ballon jaugé. On retrouve alors dans le ballon un résidu de goudron. Ce résidu contient encore de l'acide acétique; pour extraire cette dernière quantité d'acide acétique, on ajoute pendant deux fois 20 à 25 cm^3 d'eau et on recommence la distillation, comme ci-dessus jusqu'à ce que le liquide distillé ne contienne plus d'acide acétique. Le résidu ainsi purifié à 140° correspond aux quantités de goudron dissous dans le jus pyroligneux.

La quantité du goudron soluble varie énormément. On trouve, sans catalyseur, de 10 à 20 %.

Voici les résultats que nous avons obtenus avec les différents catalyseurs. (Voir page 84.)

En examinant ces résultats, nous ocnstatons que la proportion en goudron soluble dans le jus pyroligneux est fortement abaissée par le catalyseur.

Les catalyseurs acides et les chlorures abaissent la proportion en goudron soluble, de 200 %. Les catalyseurs basiques de 100 %. Cet abaissement

Catalyseur	Gondrons solubles en gr. pans 100 cm³ du jus pyroligneux	Goudrons solubles en gr. dans 100 gr. de bois anhydre
sans catalyseur	13 gr.	5 gr. 85
PO^4H^3	4,004	1,56
SO^4H^2	5,410	2,04
HCl	4,644	1,68
$Al\ Cl^3$	6,432	2,38
$Zn\ Cl^2$	6,004	2,28
$Mn\ Cl^2$	4,228	1,54
$Mg\ Cl^2$	5,400	1,99
$Ca\ Cl^2$	5,680	2,09
$Fe\ Cl^3$	7,946	2,80
Na OH	8,672	2,78
$CO^3\ Na^2$	8,952	3,24
$Ca\ (OH)^2$	9,400	3,32

provoque une diminution de rendement en pyroligneux brut de 2 à 3 %.

Le pyroligneux fourni par une distillation de *cellulose de pin* traitée par PO^4H^3 contient 4,032 de goudron soluble, pour 100 cm³.

Le pyroligneux d'une lignine de pin traitée par PO^4H^3 contient 5 g. 292 de goudron soluble pour 100 cm³.

c) Méthylène.

Dosage du méthylène dans le jus pyroligneux. — Après avoir dosé le goudron soluble dans le jus pyroligneux, on fixe dans la liqueur distillée l'acide acétique par la soude normale, et on redistille, avec une colonne, environ la moitié ou les trois quarts du distillat neutralisé. On obtient 200 cm³ d'une solution jaune contenant du méthylène et de l'acétone. Dans cette solution nous avons dosé le mé-

thylène par la méthode qui consiste à prendre la densité à la balance à densité à 15°. (Nous n'avons pas pu employer un densimètre à cause de la petite quantité de liqueur.) D'après le degré alcoolique, on détermine facilement la teneur en alcool méthylique.

Cette méthode, employée pour le dosage industriel du méthylène dans le jus pyroligneux, n'est évidemment qu'approximative, mais elle permet cependant de se rendre compte de la façon dont le méthylène varie avec le catalyseur.

Dans le tableau suivant, nous indiquons, pour chaque catalyseur, la densité du liquide distillé, et nous en déterminons la quantité en alcool méthylique.

Ces résultats nous montrent que l'action des catalyseurs a une influence favorable sur le rendement en alcool méthylique. Tous les catalyseurs

Catalyseur	Températures	Densité	Méthylène en gr. dans 100 cm³ de j. pyroligneux	Méthylène en gr. dans 100 gr de bois anhydre
	degrés			
Sans catalyseur			1,2	0,53
PO^4H^3	16	0,9968	5,6	2,18
SO^4H^2	16	0,9970	5,3	2,00
HCl	15,2	0,9960	7,1	2,57
$AlCl^3$	15,4	0,9954	8,0	3,00
$ZnCl^2$	16	0,9975	4,5	1,71
$MgCl^2$	15,8	0,9970	5,3	2,00
$MnCl^2$	15,8	0,9961	6,9	2,58
$FeCl^3$	16	0,9962	6,7	2,40
$CaCl^2$	15,5	0,9963	6,6	2,40
NaOH	15,5	0,9958	7,6	2,46
CO^3Na^2	16	0,9960	7,1	2,57
$Ca(OH)^2$	15,6	0,9961	6,9	2,45
Lignine de pin.	15,7	0,9956	8,0	2,25
Cellulose de pin + PO^4H^3	15,2	0,9994	1,6	0,55

augmentent le rendement fortement. Sans catalyseur, on trouve 0,53 % par rapport au bois anhydre avec catalyseur au contraire, le rendement varie entre 2 et 3 % par rapport au bois anhydre.

Le catalyseur le plus actif semble être le *chlorure d'aluminium*, qui donne *six fois* plus d'alcool méthylique que sans catalyseur.

A ce point de vue, nous sommes d'accord avec *Hawley* et d'autres auteurs, qui ont trouvé que les catalyseurs n'influent pas d'une façon très nette sur la formation et le rendement en acide acétique, mais que leur action se porte surtout sur la formation d'alcool méthylique.

d) L'acétone et le furfurol.

Dosage de l'acétone et du furfurol dans le jus pyroligneux. — Nous avons déterminé la présence du furfurol dans le jus pyroligneux, par sa propriété de s'unir aux bases organiques en donnant des produits colorés. Nous avons appliqué les réactions colorées suivantes :

a) D'après *Stenhouse* (1) on prépare une solution aqueuse d'aniline à 2 %; on acidule par HCl; quelques centimètres cubes de ce réactif donnent, avec un centimètre cube du jus pyroligneux, une *coloration rouge caractéristique du furfurol.*

b) D'après *Schiff* (2) on mélange 1 centimètre cube de xylidine, 1 centimètre cube d'acide acétique et quelques gouttes d'alcool; ce réactif donne, avec quelques gouttes du jus pyroligneux, une *coloration rouge sang, caractéristique du furfurol.*

(1) Stenhouse : *Ann. der Chem.*, t. XLVI, p. 199, 1870.
(2) Schiff : *Chem. Ges.*, t. XX, p. 511.

Après avoir mis en évidence la présence du furfurol, nous l'avons dosé en même temps que l'acétone par la méthode qui consiste à faire des combinaïsons bisulfitiques de l'acétone et du furfurol, au moyen d'une solution titrée de bisulfite de sodium. On fait réagir un excès de bisulfite et on titre par retour, le bisulfite restant, avec une solution d'iode titrée (3).

Nous avons ainsi obtenu la somme de l'acétone et du furfurol contenus dans 100 centimètres cubes du jus pyroligneux.

Pour avoir la quantité de furfurol, nous l'avons dosé par colorimétrie et la différence entre la somme (acétone + furfurol) et le furfurol donne la quantité d'acétone. Pour doser le furfurol par colorimétrie, nous avons préparé, d'une part, une gamme de colorations dans des tubes à essai, avec 10 cm^3 de solution contenant 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 et 1 % de furfurol pur additionné de 10 gouttes d'aniline et de 1 cm^3 d'acide acétique. D'autre part, nous avons pris 10 cm^3 du jus pyroligneux que nous avons traité également par 10 gouttes d'aniline et 1 cm^3 d'acide acétique. Nous avons ensuite comparé la coloration de la solution ainsi obtenue avec la coloration de nos solutions témoins. Nous avons obtenu ainsi le pourcentage de furfurol à 0,1 % près.

Nous avons conduit le calcul de la façon suivante :

Prenons par exemple le cas de la *distillation avec HCl.*

---

(3) Jolles : *Mon. f. Chemie*, t. 27, p. 81-90, 30, I, 1906.

1° Nous avons trouvé, par coloration, 1 g. 6 *de furfurol pour* 100 gr. de jus pyroligneux.

Comme le poids moléculaire de C^4H^3OCHO- = 96.

1 gr. de furfurol $\frac{SO^3NaH \times 1,6}{96}$ = 0,016 molécules de SO^3NaH.

2° La quantité de bisulfite nécessaire pour se combiner à l'ensemble du furfurol et de l'acétone contenu dans 100 centimètres cubes de jus pyroligneux a été trouvé par dosage à l'iode égale à 0,028 *molécule de* SO^3NaH.

3° Il y a donc 0,028 — 0,016 = 0,012 *molécule de* SO^3NaH qui ont réagi sur *l'acétone*. Le poids moléculaire de l'acétone CH^3-CO-CH^3 = 58, par conséquent il y a 58 × 0,012 = 0,70 gr. d'acétone pour 100 gr. de jus pyroligneux.

Connaissant le rendement en pyroligneux pour cent de bois sec, qui est 36,2, on en déduit la quantité d'acétone par rapport au bois anhydre,

$$\frac{0.70 \times 36,2}{100} = 0,25$$

Nous avons ocnsigné dans le tableau suivant les résultats obtenus pour les divers catalyseurs avec la méthode de calcul indiquée ci-dessus.

Les catalyseurs ne paraissent pas avoir une influence très grande sur la quantité d'acétone et de furfurol contenue dans le jus pyroligneux.

Remarquons cependant que SO^4H^2 et $Ca(OH)^2$ paraissent augmenter la proportion d'acétone et HCl et CO^3Na^2 la quantité de furfurol et que la cellulose donne beaucoup plus de furfurol que la lignine.

Catalyseur	Furfurol en gr. dans 100 cm³ du jus pyroligneux	Bisulfite combiné au furfurol en molécul SO^3NaH	Bisulfite combiné à l'acétone + furfurol en molécul SO^3NaH	Bisulfite combiné à l'acétone en molécul SO^3NaH	Acétone en gr. dans 100 cm³ jus pyroligneux	Acétone en gr. dans 100 gr. de bois anhydre	Furfurol en gr. dans 100 gr. de bois anhydre
Sans catalyseur.	0,74	0,007	0,015	0.008	0,44	0,20	0,34
PO^4H^3	1,4	0,014	0,025	0,011	0,64	0,25	0,54
SO^4H^2.....	1,4	0,014	0,033	0,019	1,10	0,40	0,52
HCl.....	1,6	0,016	0,028	0,012	0,70	0,25	0,58
Al Cl^3.....	1,2	0,012	0,025	0,013	0,76	0,26	0,45
Zn Cl^2	1,4	0,014	0,028	0,014	0,81	0,30	0,53
Mn Cl^2	1,2	0,012	0,025	0,013	0,76	0,27	0,43
Mg Cl^2	1,2	0,012	0,022	0,010	0,58	0,21	0,44
Ca Cl^2	1,1	0,011	0,024	0,013	0,76	0,28	0,40
Fe Cl^3	1,2	0,012	0,023	0,011	0,64	0,23	0,44
Na OH	1,4	0 014	0,028	0,014	0,81	0,26	0,45
CO^3 Na^2...	1,6	0,016	0 030	0,014	0,81	0,29	0,59
$Ca(OH)^2$.....	1,4	0,014	0,030	0,016	0,83	0 29	0,49
Cellulo de pin+PO^4H^3	1,0	0,010	0,022	0,012	0,70	0,28	0,40
Lignine de pin+PO^4H^3	0,80	0,008	0,021	0 013	0,76	0,21	0,32

e) Charbons de bois.

Comme résidu de toute distillation de bois, on obtient du charbon de bois qui représente, le plus souvent, le produit le plus important de la fabrication. Le charbon de bois est caractérisé par le fait qu'il conserve la forme et la structure du bois dont il provient.

Le rendement en charbon de bois varie avec une foule de facteurs; la vitesse de distillation influe notablement sur la quantité de charbon obtenu. Plus l'opération est rapide, plus la température initiale est élevée, plus faible sera l'intervalle entre la température initiale et finale, et plus court sera le temps que cet intervalle mettra pour être franchi, le rendement en charbon diminuera. La carbonisation lente donne encore le charbon le meilleur,

c'est-à-dire le plus riche en carbone. Nos distillations ont été conduites très lentement, aussi avons-nous observé une augmentation considérable de rendement en charbon.

Notons, en passant, que la détermination du rendement en charbon cause souvent une erreur par absorption d'eau et d'air par le charbon. Nous savons que le charbon de bois a la propriété d'absorber des gaz et de l'eau; il se produit une augmentation de poids après refroidissement.

Dans la détermination du rendement en charbon de bois, on doit tenir compte de cette augmentation de poids supplémentaire, suivant qu'on pèse immédiatement après le refroidissement effectué à l'abri de l'air, ou après un repos.

Le rendement en charbon dépend trop d'autres facteurs pour qu'il soit possible de juger, dans nos expériences, de l'influence du catalyseur. Dans tous les cas, et avec chaque catalyseur, nous avons observé une augmentation considérable du rendement en charbon dont nous avons donné l'explication précédemment.

En outre, un point intéressant est l'accroissement de la teneur en cendres de ce charbon. Cette teneur est proportionnelle à la concentration du catalyseur. Celui-ci est fixé sur le bois sec, à peu près, dans les mêmes proportions que dans la solution d'injection ; c'est donc sensiblement le triple de cette proportion que l'on retrouve dans le charbon, ce qui accroît d'autant la teneur en cendres.

Les plus importantes propriétés du charbon de bois destiné à être employé comme combustible, sont :

a) La résistance à la compression;

b) La facilité d'inflammation;

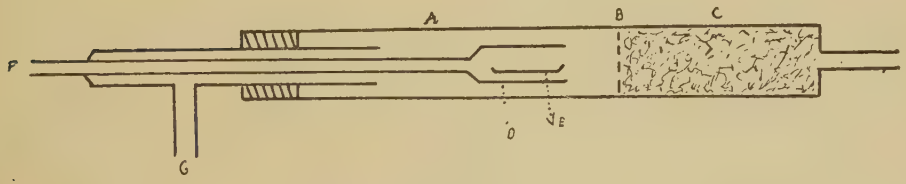
c) La puissance calorifique, qui est proportionnelle à la teneur, *en carbone et hydrogène;* elle doit être aussi élevée que possible, et la teneur en eau très basse.

La décomposition du charbon de bois dépend du mode de distillation et surtout de la température d'obtention.

Notre charbon est obtenu à une température de 550°. On détermine le pouvoir calorifique de combustible en général, au moyen de l'analyse élémentaire, ou à la bombe de Mahler.

Nous avons utilisé, pour faire l'analyse élémentaire, un appareil à analyse, extrêmement pratique, l'appareil de *Breteau* et *Leroux*, modifié par *M. G. Dupont.* Cet appareil se compose :

1° D'un tube de quartz A de 2 cm. de diamètre, et de 30 cm. de longueur, contenant une petite toile de platine B, et une colonne d'oxyde de cuivre C, de 10 cm. de long.



2° D'une cloche D en quartz, dans laquelle est placée une petite nacelle en platine E, contenant le corps à analyser. Le corps chauffé doucement,

avec un Bunsen, distille et ses vapeurs entraînées par un courant d'oxygène, venant de F, viennent brûler sur la toile de platine à la sortie de la cloche, avec un excès d'oxygène venant de G.

La colonne d'oxyde de cuivre, chauffée au rouge, termine la combustion.

Le charbon qui reste dans la nacelle est ensuite brûlé en augmentant le courant d'axygène à l'intérieur de la cloche, et en chauffant plus fortement.

Le pouvoir calorifique était calculé d'après la formule de Mahler : $Pc = 111{,}4\ C + 375\ H — 3.000$ suffisamment précise pour nous permettre les comparaisons désirées. Voici les résultats obtenus :

Catalyseur	Cendres déduites			Pouvoir calorifique	Observations
	H	C	O		
sans catalys.	3,15	90,30	6,55	8,240	moyenne de deux opérations
PO^4H^3	4,06	87,75	8,19	8,289	
SO^4H^2	3,46	88.40	8,14	8,135	
HCl	3,27	90,10	6,63	8.263	
$AlCl^3$	3,12	86,75	10,13	7,818	moyenne de deux opérations.
$ZnCl^2$	3,76	86,20	10,04	7,978	moyenne de deux opérations.
$MnCl^2$	3,69	88,60	7,71	8,253	
$MgCl^2$	3,64	94,00	2,36	8,846	moyenne de deux opérations.
$FeCl^3$	3,79	87,00	9,21	8,203	
NaOH	3,70	86,20	10,10	7,945	
CO^3Na^2	3,56	84,40	12,04	7,740	
$Ca\ (OH)^2$	3,66	88,00	8,34	8,176	moyenne de trois opérations.
$CaCl^2$	3,99	82,85	13,16	7,729	

En regardant ces résultats, on peut faire les remarques suivantes :

La teneur en H est accrue par tous les catalyseurs, par rapport à la teneur en H du charbon obtenu par une distillation sans catalyseur; en revanche, on observe également une augmentation considérable en oxygène.

Cette augmentation en oxygène, comme nous l'avons vu précédemment, paraît être due à la fixation d'une partie de l'eau, au détriment de jus pyroligneux.

Tableau Récapitulatif

Catalyseurs	Charbons				Jus Pyroligneux							Goudrons	Gaz
	rendements % de bois anhydre	C	H	O	rendements % de bois anhydre	l'eau et matières non dosées % de bois anhydre	acide acétique en gr. % de bois anhydre	méthylène en gr. % de bois anhydre	acétone en gr. % de bois anhydre	furfurol en gr. % de bois anhydre	goudron soluble en gr. de bois anhydre	rendements % de bois anhydre	rendement en poids % de bois anhydre
Sans catalyseur	27,5	90,30	3,15	6,55	45,3	35,36	3,02	0,53	0,20	0,34	5 85	7,4	19,8
PO^4H^3	42,9	87,75	4,06	8,19	39,0	30,57	3,90	2,18	0,25	0,54	1,56	4,7	13,4
SO^4H^2	39,2	88,40	3,46	8,14	37,8	29,04	3,80	2,00	0,40	0,52	2,04	6,4	16,6
HCl	39,0	90,10	3,27	6,63	36,2	28,52	2 60	2,57	0,25	0,58	1,68	8,8	16,0
Al Cl^3	40,4	86,75	3,12	10,13	37,1	27,31	3,70	3,00	0,26	0,45	2,38	6,3	16,2
Zn Cl^2	38,4	86,20	3,76	10,04	38,1	30,08	3,20	1,71	0,30	0,53	2,28	6,3	17,2
Mg Cl^2	42,2	94,00	3,64	2,36	37,0	29,26	3,10	2,00	0,21	0,44	1,99	6,3	14,5
Mn Cl^2	38,1	88,60	3,69	7,71	36,6	28,18	3,60	2,58	0,27	0,43	1,54	7,2	18,1
Ca Cl^2	38,4	82,85	3,99	13,16	36,8	28,23	3,40	2,40	0,28	0,40	2,09	6,9	17,9
Fe Cl^3	37,9	87,00	3,79	9,21	36,6	27,23	3,50	2,40	0,23	0,44	2,80	7,3	18,2
Na OH	36,8	86,20	3,70	10,10	32,1	23,75	2,40	2,46	0,26	0,45	2,78	7,6	23,5
CO^3 Na^2	37,7	84,40	3,56	12,04	36,3	27,01	2,60	2,57	0,29	0,39	3,24	6,8	19,2
Ca (OH^2)	37,2	88,00	3,66	8,34	35,4	26,15	2,50	2,45	0,28	0,40	3,32	7,6	19,8
Cellulose de Pin + PO^4H^3	41,8	»	»	»	40,1	36,40	0,85	0,55	0,28	0,40	1,62	3,2	14,9
Lignine de Pin + PO^4H^3	54,4	»	»	»	28.0	23,05	0,80	2,25	0,21	0,22	1.47	7.7	9,9

Remarques. — La somme des colonnes 2, 6, 13 et 14 donne cent pour cent. La somme des colonnes 7, 8, 9, 10, 11 et 12 donne le chiffre de la colonne 6. Les chiffres de la colonne 14 contiennent aussi les pertes éventuelles de la distillation.

CONCLUSIONS GENERALES

Les recherches que nous venons d'exposer nous permettent de résumer les résultats suivants :

1° Nous avons montré que la distillation de bois de pin sans catalyseur présente vers 300° une discontinuité très nette correspondant à une décomposition exothermique du bois à cette température.

2° Dans le travail présent, nous avons étudié trois sortes de catalyseurs sur la distillation du bois de pin :

a) Acides;
b) Bases;
c) Chlorures,

et nous avons constaté qu'avec la plupart des catalyseurs étudiés, la discontinuité précédente disparaît ou est très atténuée.

3° Nous avons observé que les acides (surtout PO^4H^3, provoquaient non plus une, mais deux discontinuités à plus de 150° d'intervalle. Nous avons montré qu'il y avait, vers 180-200° destruction partielle de la cellulose et, vers 330-350°, destruction de la lignine.

4° Nous avons vu que les chlorures ($AlCl^3$, Fe

Cl^3, Zn Cl^2, Mn Cl^2, Ca Cl^2, Mg Cl^2) retardaient la décomposition et étalaient la courbe de distillation.

5° Nous avons également montré que ce retard de la décomposition était beaucoup plus net encore avec les catalyseurs alcalins (CO^3Na^2, NaOH, $Ca(OH)^2$).

6° Au point de vue rendement, nous observons que tous les catalyseurs essayés accroissent fortement le rendement en charbon, et abaissent les rendements en jus pyroligneux; les rendements en goudrons sont également réduits. Quant aux rendements en gaz, les catalyseurs alcalins les accroissent, tandis que les sels et surtout les acides, les abaissent notablement.

Dans le jus pyroligneux, nous avons constaté que c'était surtout la teneur en méthylène qui était fortement accrue par les catalyseurs; le rendement en méthylène est en général quintuplé; le rendement en acide acétique, en revanche, n'est pas sensiblement modifié.

Le fait qui ressort le plus nettement de notre travail, c'est l'action particulière de *l'acide phosphorique,* qui d'une part, accroît fortement le rendement en charbon au détriment des pyroligneux, des goudrons et des gaz et, d'autre part, provoque une *décomposition du bois en deux stades.* Ce phénomène de la décomposition du bois en deux stades pourrait être une solution de la question des carburants, solution consistant à remplacer l'essence par le bois n'ayant subi qu'une torréfaction partielle. Une distillation à 200° par exemple (correspondant à la première discontinuité dans l'allure de la courbe provoquée par PO^4H^3) accroît notablement la valeur calorifique du bois, résultat qui peut

être très intéressant pour l'emploi dans les gazogènes comme remplaçant des combustibles liquides.

Si l'on ne carbonisait que la moitié du tonnage de charbonnette produite par la forêt française, on pourrait obtenir l'équivalent de un million de tonnes d'essence, chiffre qui se rapproche de notre consommation actuelle et qui doit être jusqu'à présent importé de l'étranger, d'où l'on conçoit l'importance qu'il y a à résoudre ce problème national (1).

Si, comme nous osons l'espérer, les quelques résultats que nous avons obtenus peuvent faire faire un pas de plus à cette question des carburants, nous estimerons avoir rempli notre but.

Vu : Vu et Approuvé :

Le Doyen, *Le Président de la Thèse*,

G. DUPONT. A. RICHARD.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 6 Mars 1930.

Pour le Recteur,
Le Vice-Président du Conseil de l'Université,

FERRON.

(1) Discours de M. Camille Matignan, membre de l'Académie des Sciences, professeur au Collège de France, au Congrès du Carbone végétal à Lyon, le 10 novembre 1929.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

I. — *Introduction* 11

II. — Première partie.

Partie Bibliographique.

CHAPITRE I

Généralités sur la distillation.

a) Distillation de la cellulose 15
b) Distillation de la lignine 16
c) Comparaison entre cellulose et lignine 16
d) Etude théorique de la carbonisation des bois 19
e) Facteurs influant sur la décomposition pyrogénée des bois (température, vitesse, pression, humidité). 20

CHAPITRE II

Essais d'actions catalytiques.

III. — Deuxième partie.

Partie Expérimentale.

CHAPITRE I

Etude de l'allure de la distillation en fonction du catalyseur.

a) Bois utilisé 39
b) Appareil de distillation 40
c) Traitement préalable du bois 42
d) Conduite de la distillation et récolte des produits .. 42

e) Allure générale d'une distillation 43
f) Résultats obtenus (courbes et tableaux) 45
g) Interprétation des résultats 63
h) Préparation de la cellulose et de la lignine 66
i) Distillation de la cellulose et de la lignine 67
j) Résultats (courbes et tableaux) 68

CHAPITRE II

Etude des rendements en fin de distillation et des produits obtenus.

A) Etude des rendements en fin de distillation :
a) Pyroligneux et goudrons 74
b) Gaz 75
c) Charbon 75
B) Etude des produits de distillation :
a) Analyse des gaz 76
b) Analyse du jus pyroligneux 79
1° Dosage de l'acide acétique 80
2° Dosage des goudrons solubles 83
3° Dosage du méthylène 84
4° Dosage de l'acétone et du furfurol 86
c) Analyse des charbons 89

CHAPITRE III

a) Tableau récapitulatif 94
b) Conclusions générales 95

Bordeaux, Imprimerie Fredou et Manville, 6, rue Sainte-Eugénie.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA CRYOSCOPIE